

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-048548  
 (43)Date of publication of application : 01.03.1988

(51)Int.CI.

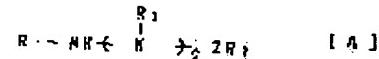
G03C 7/30

(21)Application number : 61-191986  
 (22)Date of filing : 19.08.1986

(71)Applicant : KONICA CORP  
 (72)Inventor : ISHIKAWA MASAO  
 KOBOSHI SHIGEHARU  
 MIYAOKA KAZUYOSHI  
 KON MASAHIKO  
 MATSUSHIMA YOKO

**(54) COLOR DEVELOPING SOLUTION FOR SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the titled developing solution capable of controlling a generation of fog even in case of storing it for a long time by incorporating one kind of each two kinds of specific compds. to the titled developing solution respectively.



CONSTITUTION: The color developing solution contains one kind of the compd. shown by formula (A) and one kind of the compd. shown by formula (B) wherein R1 is hydrogen atom, carbamoyl, aryl, alkyl or acyl group, etc., R2 is hydrogen atom, alkyl or aryl group, etc., R3 is hydrogen atom, alkyl or aryl group, R4 and R5 are each hydrogen atom or 1W5C alkyl group. Said compds are usually used in a form of a hydrochloride, a sulfate, a p-toluene sulfonate, an oxalate, a phosphate or an acetate, etc. The compounding amount of the compds. is preferably 0.1W50g, further preferably, 0.3W30g per 1l of the color developing solution. Thus, the color developing solution capable of preventing generation of fog even in case of storing for long time is obtd.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-48548

⑫ Int.Cl.  
G 03 C 7/30

識別記号

厅内整理番号  
Z-7915-2H

⑬ 公開 昭和63年(1988)3月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全40頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料用発色現像液

⑮ 特願 昭61-191986

⑯ 出願 昭61(1986)8月19日

⑰ 発明者 石川 政雄 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
⑱ 発明者 小星 重治 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
⑲ 発明者 宮岡 一芳 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
⑳ 発明者 今政彦 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
㉑ 発明者 松島陽子 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
㉒ 出願人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
㉓ 代理人 弁理士 坂口信昭 外1名

明細書

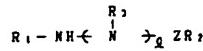
1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料用発色現像液

2. 特許請求の範囲

一般式【A】で示される化合物の少なくとも1種と一般式【B】で示される化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料用発色現像液。

一般式【A】



【式中、R<sub>1</sub>は水素原子、カルバモイル基、アリール基、アルキル基、アシル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素環基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、複素環基、ヒドラジノ基を表し、R<sub>3</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基を表し、又は0又は1であり、又が0の時、Zは



R<sub>3</sub>  
-N-を表し、又が1のとき、Zは-CO-,  
-C-, -SO<sub>2</sub>-を表す。R<sub>3</sub>はR<sub>1</sub>と同様である。]

一般式【B】



【式中、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表す。但し、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>が同時に水素原子であることはない。】

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料用発色現像液に関し、さらに詳しくは、人体に有害で劇毒物であるヒドロキシルアミンに代わる保湿剤を用いたハロゲン化銀カラー写真感光材料用発色現像液に関する。

## 【発明の背景】

発色現像において、露光されたハロゲン化銀は還元されて銀になると同時に酸化された芳香族第一級アミン現像主変はカブラーと反応して色素を形成する。この過程で、ハロゲン化銀の還元によって生じたハロゲンイオンが現像液中に溶出し害を及ぼす。又別には他の処理液中に含まれる重金属イオン等の成分も、所謂バックコンタミによって発色現像液中に持ち込まれて害を及ぼす。

かかる発色現像に用いられる発色現像液には、通常、その保恒性を増すために亜硫酸塩、又は亜硫酸塩とヒドロキシルアミンの水溶性塩が保恒剤（酸化防止剤）として添加されている。このうち前者のように、亜硫酸塩を単独に使用したものでは経時でかぶりの発生が苦しむため、後者のように亜硫酸塩とヒドロキシルアミンの水溶性塩を併用することにより、現像液の保恒性を著しく増加させ、かつ経時した現像液によるかぶりの発生を低下させることができている。

しかしながらヒドロキシルアミンには次のよう

いる。

さらに、第四に、ヒドロキシルアミンは発色現像液中に重金属イオン（例えば、鉄イオンとか銅イオン等）が混入した際には分解して、アンモニアとなり、カラー感光材料にかぶりを生じ、また写真性能に悪影響がでるという欠点を有している。発色現像液はその経済性及び公害的観点から、近年、低補充化される傾向にあり、さらにコスト低減の目的から炭酸カリウム等の原材料のグレードの低下も行われつつあり、これらのために発色現像液中に害を及ぼす前記重金属イオンの量は益々増加しつつある。このためヒドロキシルアミンの分解に起因する該第四の問題である「かぶりの発生」はさらに厳しい状況となりつつある。

従って今後店頭での自家処理やカラー現像方式を採用したカラーコピーを行っていく場合、更には公害上の問題からヒドロキシルアミンに代替する保恒剤の開発が強く望まれている。

ヒドロキシルアミンに代替する保恒剤として、

## 特開昭63-48548(2)

な欠点ないし不都合がみられる。

即ち、第一にヒドロキシルアミンは人体に害があることが報告されている〔例えば、P.G.Stecher, "The Merck Index An Encyclopedia of Chemical and Drugs" (ザ・メルク・インデックス・アン・エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・アンド・ドラッグス) 8th.Ed. (1953年)〕。

そして、第二に、動物動物取扱法に於いてもヒドロキシルアミン塩を取り扱い販売するには動物動物の一般販売の登録及び取り扱い責任者の設置が必要で、取り扱いが極めて不便なものであり、特にアマチュア写真家が自家処理する際には危険が伴なうので取り扱いが困難であった。

第三に、ヒドロキシルアミンは一種の黑白現像剤であり、ハロゲン化銀に対して銀現像性を有している。このため、ハロゲン化銀カラー写真感光材料のハロゲン化銀の利用効率が悪く、目的の色濃度を得るにはハロゲン化銀やカブラーをより多く感光材料中に用いなければならない必然性があり、経済的には極めて不利益な存在となつて

2-アニリノエタノール及びジヒドロキシアルケンが、米国特許 3,823,017号、同 3,615,503号で夫々提出されている。しかしこれらはいずれも化合物がそれ自体不安定であり、かつ発色現像液における保恒効果はない。

一方、ハイドロキノンあるいはN-アルキル-N-アミノフェノールを現像主変として含む現像液（黑白写真用）では、サッカロース（ショ糖）が保恒剤として知られているが、サッカロースは芳香族第一級アミンを現像主変として含む発色現像液には保恒剤としてほとんど効果がない。

また、アスコルビン酸及びその誘導体は黑白現像液及び発色現像液の保恒剤として知られているが、これらは発色を阻害して著しく色濃度の低下を招く欠点があり、発色現像液ではヒドロキシルアミンに比して劣る。

更には特開昭52-7779号記載のα-ヒドロキシ芳香族アルコール、特開昭52-27638号記載のヒドロキサム酸化合物、同52-143020号記載のα-アミノカルボニル化合物及

## 特開昭63-48548(3)

び同52-102727号記載の単価類、同52-140324号記載のアミノ酸誘導体が開示されている。

しかし、単価類やアミノ酸誘導体は大量に用いた場合、富國においてかなりの保恒性を示すものの、熱によって分解しやすく又公害上好ましくない特性を有している。

そして、 $\alpha$ -アミノカルボニル化合物の代用的化合物としてはD-グルコサミン塩酸塩が知られているが、この化合物はヒドロキシルアミンに比べ保恒性が劣る。

又ヒドロキサム酸化合物は、ヒドロキシルアミンと同程度の保恒性を有しているもののコストが高いという欠点がある。

そこで本発明者は、上記の欠点を解決し、ヒドロキシルアミンに代替する保恒剤を提供すべく、從来から感光材料に含有させる写真用添加剤として知られているヒドラジンについて検討したところ、ヒドロキシルアミンに比べ保恒性が極めて不十分であったり溶解性が悪かったり、あるいは保

恒性はあっても現像性が強く、発色効率が極めて低くなり、とても実用に耐えうるものではなかった。

そこで本発明者はかかるヒドラジンの誘導体について研究を重ねた所、成る特定のヒドラジン誘導体が、かなり高い保恒性を示し、しかも発色効率の低下も少ないと判った。

しかし本発明者等の更なる検討によれば、このヒドラジン誘導体を含む発色現像液は保存状態で困難なかぶりが発生することがわかった。

## 【発明の目的】

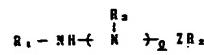
本発明の目的は、上記の欠点を解決し、人体に無害で取り扱い容易な保恒剤を含み、かつ長期間保存してもかぶりの発生が抑制される発色現像液を提供することを目的とする。

## 【問題点を解決するための手段】

上記目的を達成する本発明のハロゲン化銀カラーフ写真感光材料用発色現像液は一般式[A]で示される化合物の少なくとも1種と一般式[B]で示される化合物の少なくとも1種を含有するこ

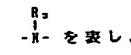
とを特徴とする。

## 一般式[A]



[式中、R<sub>1</sub>は水素原子、カルバモイル基、アリール基、アルキル基、アシル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素環基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、複素環基、ヒドラジノ基を表し、R<sub>3</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基を表し、且は0又は1であり。

Zが0の時、Zは-CO-, -C-, -SO<sub>2</sub>-。



Zが1のとき、Zは-CO-, -C-, -SO<sub>2</sub>-を表す。R<sub>3</sub>はR<sub>2</sub>と同様である。]

## 一般式[B]



[式中、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表す。但し、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>が同時に水素原子であることはない。]

## 【発明の作用】

従来ヒドラジンは感光材料の写真用添加剤として知られているが、例えば成る種のヒドラジン誘導体は米国特許3,227,552号、特開昭55-52020号、同55-90940号、同56-67843号、同53-20921号、同53-20932号、同60-140140号に記載のように主に感光材料に添加され、写真製版の粗硬調化形成法に用いられたり、あるいは直接ポジ用かぶり剤として用いられたりしていた。

また米国特許3,141,771号においては成る種のヒドラジン誘導体がリバーサル処理でアルデヒドスカンベンジャーとして用いられていた。

ところが、本発明者の研究によれば、成る特定

## 特開昭63-48548(4)

のヒドラジン誘導体が高い保恒性を示すことを見出した。しかしこのヒドラジン誘導体は、これを含む発色現像液が保存中にかぶりが発生するという問題を生じることが判明した。このことは、おそらく保存中にヒドラジン及びある種の誘導体が分離し、その分離物例えばアンモニア等により、かぶりが発生しやすいものと思われる。

このような問題を解決するため本発明者は特定のヒドラジン誘導体とヒドロキシルアミン誘導体を組合せ使用した所、上記の分離物に起因すると思われるかぶりの問題を解決できることを見出したものである。しかも本発明によれば、保恒性が相乗的に向上するという、驚くべき作用効果が見られることが判った。

基は置換基を有するものを含む。該置換基も置換基を有するものを含み、例えばハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子）、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（例えばエトキシカルボニル基）、カルバモイル基（例えばカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基）、スルホ基、アルキルスルホニル基（例えばメタスルホニル基、エタスルホニル基）、スルファモイル基（例えばスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基）、アミノ基（例えばアミノ基、ジメチルアミノ基）、ビペリジノ基、モルフォリノ基、アミド基（例えばアセチルアミド基、ベンゾイルアミド基）、ビニル基、アリール基（例えばフェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、p-スルホフェニル基）、アンモニウム基（例えばメタメチルアンモニウム基、メタエチルアンモニウム基）、ホスホニウム基（例えばトリフェニルホスホニウム基）等が挙げられる。

## 【発明の構成】

以下、本発明について詳説する。

R<sub>1</sub>が表すカルバモイル基は、置換しているものを含み、例えばカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N,N-テトラメチレンカルバモイル基等の各基が挙げられる。

R<sub>1</sub>が表すアリール基としては、置換しているものを含み、例えばフェニル基、p-メトキシフェニル基、p-アミノフェニル基、p-ヒドラジノフェニル基、o-アミノフェニル基、p-スルホフェニル基、2,5-ジスルホフェニル基、p-トリル基、p-スルファモイルフェニル基、p-カルボキシフェニル基、p-グアニジノフェニル基等の各基が挙げられる。

R<sub>1</sub>が表すアルキル基としては直鎖・環状の基を含み、例えばメチル基、エチル基、イソブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の各基が挙げられ、これらアルキル

R<sub>1</sub>が表すアシル基としては脂肪族及び芳香族のものを含み、例えばアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、p-スルホベンゾイル基、p-N,N-ジメチルアミノベンゾイル基、p-カルボキシベンゾイル基、m-ヒドロキシベンゾイル基等の各基が挙げられる。

R<sub>1</sub>が表すスルファモイル基は、置換を有しているものを含み、例えばスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基等の各基が挙げられる。

R<sub>1</sub>が表すアルキルスルホニル基としては、例えばメタスルホニル基、ベンジルスルホニル基等の各基があり、R<sub>1</sub>が表すアリールスルホニル基としては、例えばベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、p-カルボキシベンゼンスルホニル基等の各基が挙げられる。

R<sub>1</sub>が表す複素環基としては、飽和系及び不飽和系のものを含み、例えばフリル基、チエニル基、ビリジル基、スルホビリジル基、ビリミジル基、

## 特開昭63-48548(5)

イミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基等の各基が挙げられる。

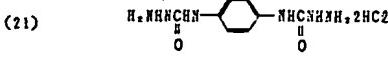
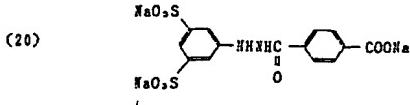
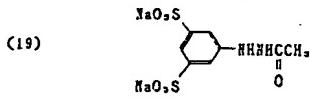
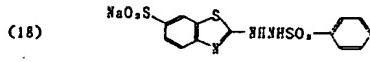
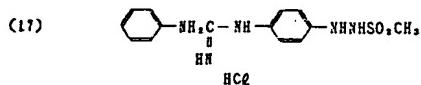
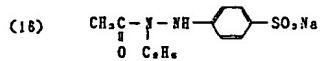
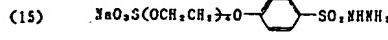
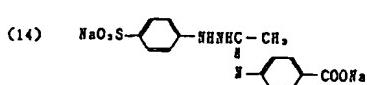
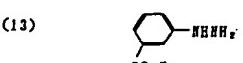
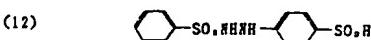
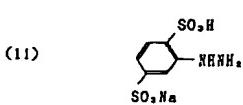
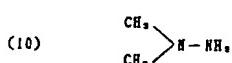
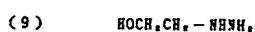
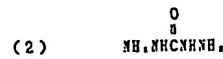
次にR<sub>2</sub>が表すアルキル基、アリール基及び複素環基は、R<sub>1</sub>が表すアルキル基、アリール基及び複素環基と同様であり、R<sub>1</sub>に有する置換基と同様の置換基を有するものを含む。R<sub>2</sub>が表すアルコキシ基は、置換基を有するものを含み、例えばメトキシ基、エトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、3-スルホプロポキシ基等が挙げられる。

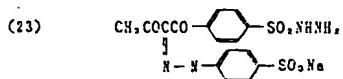
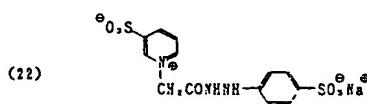
R<sub>2</sub>が表すアリールオキシ基としては、置換基を有するものを含み、例えばフェノキシ基等が挙げられる。

次にR<sub>2</sub>が表すアルキル基及びアリール基はR<sub>1</sub>が表すアルキル基及びアリール基と同様であり、R<sub>1</sub>に有する置換基と同様の置換基を有するものを含む。

以下、本発明に用いられるヒドラジン誘導体の具体的な化合物を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

## [例示化合物]





## 特開昭63-48548(6)

これらの化合物は通常、塩酸塩、硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、硝酸塩、リン酸塩、酢酸塩等の塩のかたちで用いられる。

上記化合物は単独で発色現像液に添加してもよいし、2種以上組合せて添加することもできる。

添加量は発色現像液1L当たり0.1g~50gが好ましく、より好ましくは0.3g~30gの範囲である。

次に本発明の発色現像液に前記一般式[A]で示されるヒドラジン誘導体と共に併用される前記一般式[B]で示されるヒドロキシルアミン誘導体について説明する。

一般式[B]中、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は水素原子、又は炭素数1~5のアルキル基で該アルキル基は置換基を有するものを含む。但し、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>が同時に水素原子であることはない。

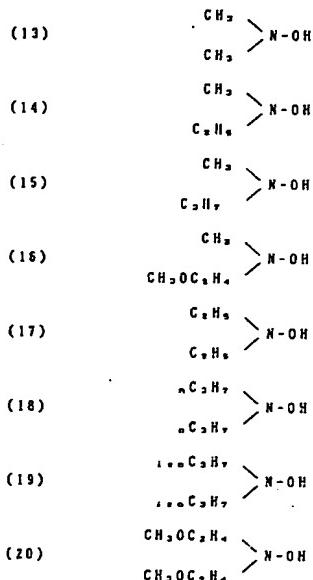
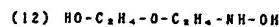
置換基としては、スルホン酸基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、ブロピルオキシ基等）、カルボキシ基、アミノ基等

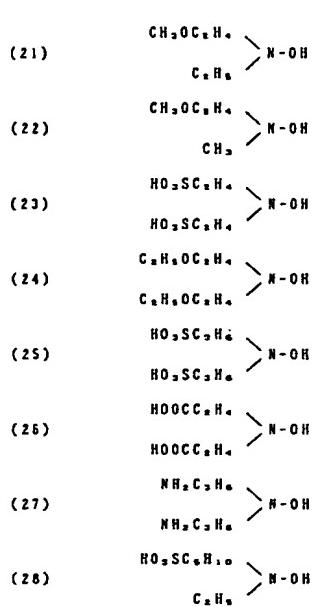
が挙げられ、これらについては例えば米国特許3,287,125号、同3,293,034号、同3,287,124号等に記載のあるヒドロキシルアミン類が挙げられる。

一般式[B]で示される化合物の中でも好ましいものは、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>の一方が水素原子で他方が低級アルキル基のものである。

以下一般式[B]で示される好ましい具体的な化合物を示す。

- (1) CH<sub>3</sub>-NH-OH
- (2) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-NH-OH
- (3) iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-NH-OH
- (4) C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-NH-OH
- (5) HO-CH<sub>2</sub>-NH-OH
- (6) CH<sub>3</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH-OH
- (7) HO-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH-OH
- (8) HOOC-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH-OH
- (9) HO<sub>2</sub>S-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH-OH
- (10) N<sub>2</sub>H-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH-OH
- (11) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH-OH



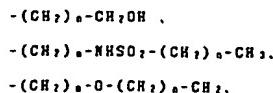


これらの化合物は通常、塩酸塩、硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、硝酸塩、リン酸塩、尿酸塩

本発明の発色現像液に用いられる発色現像主基としては、水溶性基を有するp-フェニレンジアミン系化合物が本発明の効果を得る観点から好ましい。

水溶性基を有するp-フェニレンジアミン系化合物は、N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン等の水溶性基を有しないp-フェニレンジアミン系化合物に比べ、感光材料の汚染がなく、かつ皮膚についても皮膚がカブレにくいという長所を有するばかりでなく、特に本発明において一般式[A]で表される化合物及び一般式[B]で表される化合物と組合せることにより、本発明の目的を効果的に達成することができる。

前記水溶性基は、p-フェニレンジアミン系化合物のアミノ基またはベンゼン核上に少なくとも1つ有するものが挙げられ、具体的な水溶性基としては、



## 特開昭63-48548(7)

等の塩のかたちで用いられる。

発色現像液中の上記の一般式[B]で示される化合物の濃度は、通常、例えば0.1g/l～50g/lが好ましく、より好ましくは0.3g/l～30g/lであり、特に好ましくは0.5g/l～20g/lである。

又上記の化合物は2種又はそれ以上併用してもよい。

一般式[A]で示される化合物と一般式[B]で示される化合物との配合比率は1:100～50:1が好ましく、より好ましくは1:50～25:1である。

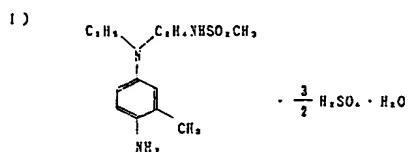
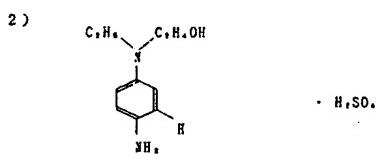
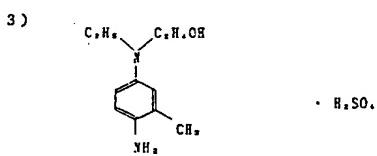
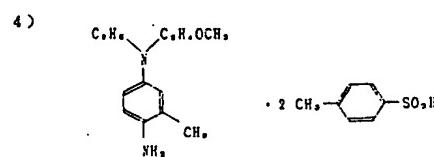
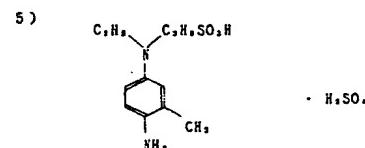
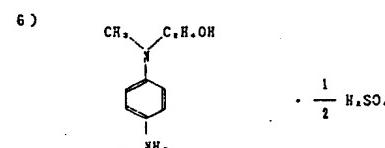
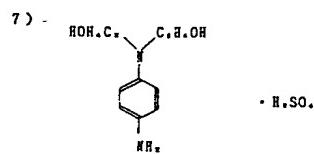
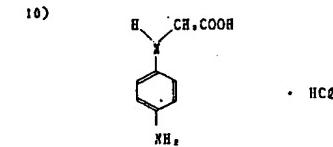
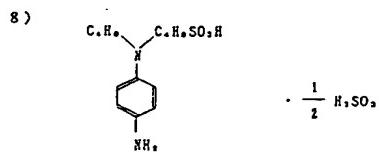
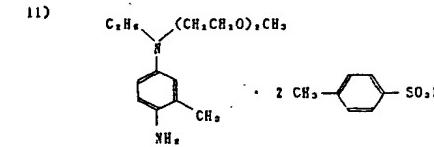
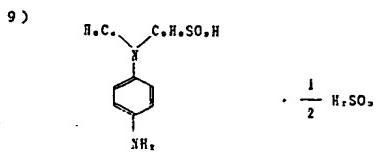
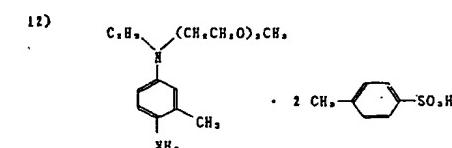
本発明において併用できる保恒剤としては一般式[A]、[B]に示される化合物以外に亜硫酸塩等が挙げられる。亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム等が挙げられ、添加量は発色現像液1L当たり $2 \times 10^{-4}$ モル以上、好ましく $5 \times 10^{-4}$ モル以上で、 $2 \times 10^{-1}$ モル以下、好ましくは $1 \times 10^{-1}$ モル以下である。

- $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$  ( $n$ 及び $m$ はそれぞれ0以上の整数を表す)、-COOH基、-SO<sub>3</sub>H基等が好ましいものとして挙げられる。

本発明に好ましく用いられる発色現像主基の具体的な例示化合物を以下に示す。

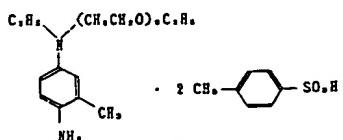
## 特開昭63-48548(8)

〔例示発色試薬主義〕

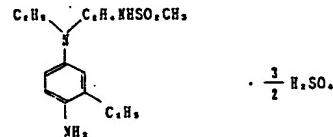
 $\cdot \frac{3}{2} H_2SO_4 \cdot H_2O$  $\cdot H_2SO_4$  $\cdot H_2SO_4$  $\cdot 2 CH_3-C_6H_4-SO_3H$  $\cdot H_2SO_4$  $\cdot \frac{1}{2} H_2SO_4$  $\cdot H_2SO_4$  $\cdot HCl$  $\cdot \frac{1}{2} H_2SO_4$  $\cdot 2 CH_3-C_6H_4-SO_3H$  $\cdot \frac{1}{2} H_2SO_4$  $\cdot 2 CH_3-C_6H_4-SO_3H$

特開昭63-48548(9)

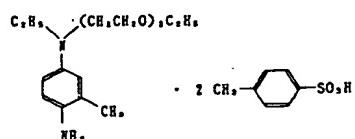
13)



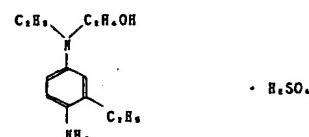
15)



14)



16)



上記発色現像主薬は通常、塩酸塩、硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩等の塩のかたちで用いられ、通常発色現像液1㍑当たり $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-1}$ モルの範囲で使用することが好ましいが、迅速処理の観点から発色現像液1㍑当たり $1.5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-1}$ モルの範囲がより好ましい。

本発明の発色現像液には上記成分の他に以下の現像液成分を含有させることができる。

アルカリ剤として、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸塩、メタホウ酸ナトリウム、メタホウ酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、ホウ砂等を単独で又は組合せて用いることができる。さらに調剤上の必要性から、あるいはイオン強度を高くするため等の目的で、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、ホウ酸塩等各種の塩類を使用することができる。

また、必要に応じて、無機及び有機のかぶり防止剤を添加することができる。

更にまた、必要に応じて、現像促進剤も用いら

れることができる。現像促進剤としては米国特許2,648,604号、同 3,671,247号、特公昭44-9503号公報で代價される各種のビリジニウム化合物や、その他のカチオン性化合物、フェノサフラニンのようなカチオン性色素、硝酸タリウムの如き中性塩、米国特許 2,533,980号、同 2,531,832号、同 2,850,970号、同 2,577,127号及び特公昭44-9504号公報記載のポリエチレングリコールやその誘導体、ポリチオエーテル類等のノニオン性化合物、特公昭44-9509号公報記載の有機溶剤や有機アミン、エタノールアミン、エチレンジアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が含まれる。また米国特許 2,304,825号に記載されているベンジルアルコール、フェネチルアルコール及びこのほか、アセチレングリコール、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、チオエーテル類、ビリジン、アンモニア等が挙げられる。

さらに、本発明の発色現像液には、必要に応じて、エチレングリコール、メチルセロソルブ、メ

## 特開昭63-48548(10)

タノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、 $\beta$ -シクロデキストリン、その他特公昭47-33378号、同44-9509号各公報記載の現像主剤の溶解度を増げるための有機溶剤を使用することができる。

更に、現像主剤とともに補助現像剤を使用することもできる。これらの補助現像剤としては、例えばN-メチル-p-アミノフェノールヘキサulfate(メトール)、フェニドン、N,N'-ジエチル-p-アミノフェノール塩酸塩、N,N,N',N''-テトラメチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩等が知られており、その添加量としては通常0.01g ~ 10g/lが好ましい。この他にも、必要に応じて競合カブラー、かぶらせ剤、カラードカブラー、現像抑制剤放出型のカブラー(いわゆるDIRカブラー)、また現像抑制剤放出化合物等を添加することができる。

さらにまた、その他ステイン防止剤、スラッシュ防止剤、重層効果促進剤等各種添加剤を用いることができる。

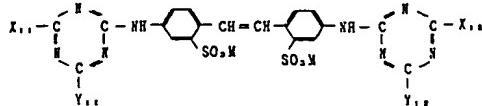
ロキシエチルアミノ、ジ( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノ、 $\beta$ -スルホエチルアミノ、N-( $\beta$ -スルホエチル)-N'-メチルアミノ、N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル-N'-メチルアミノ等)、アリールアミノ基(例えばアニリノ、o-、m-、p-スルホアニリノ、o-、m-、p-トルイジノ、o-、m-、p-カルボキシアニリノ、o-、m-、p-ヒドロキシアニリノ、スルホナフチルアミノ、o-、m-、p-アミノアニリノ、o-、m-、p-アニジノ等)を表す。Mは水素原子、ナトリウム、カリウム、アンモニウム又はリチウムを表す。

具体的には、下記の化合物を挙げることができがこれらに限定されるものではない。

以下余白

本発明の発色現像液には、トリアジルスチルベン系蛍光増白剤を用いることが好ましく、該トリアジルスチルベン系蛍光増白剤としては、下記一般式[1]で示される化合物が好ましく用いられる。

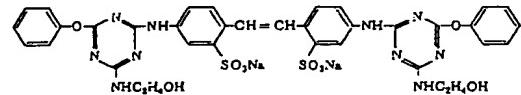
一般式[1]



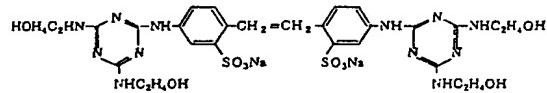
式中、X1、X2、Y1、Y2はそれぞれ水酸基、塩基又は臭素等のハロゲン原子、モルホリノ基、アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ、p-スルホフェノキシ等)、アルキル基(例えばメチル、エチル等)、アリール基(例えばフェニル、メトキシフェニル等)、アミノ基、アルキルアミノ基(例えばメチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ジメチルアミノ、シクロヘキシルアミノ、 $\beta$ -ヒド

(例示化合物)

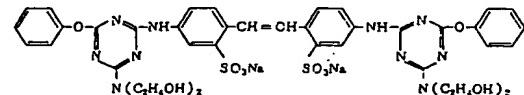
(1)



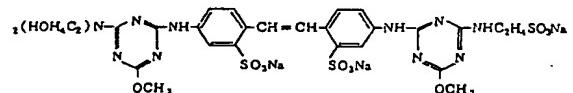
(2)



(3)

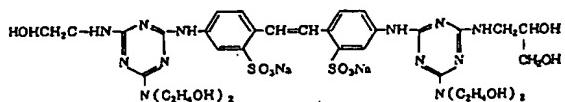


(4)

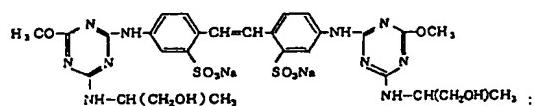


特開昭63-48548(11)

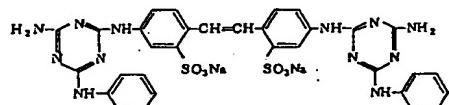
( 5. )



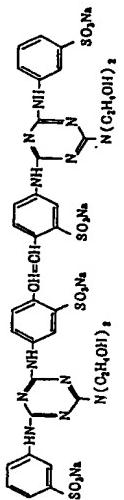
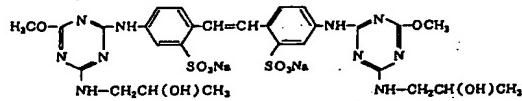
( 6. )



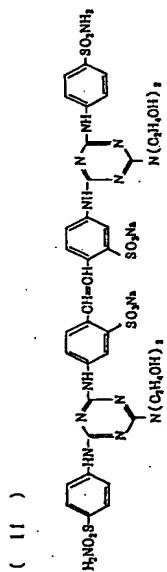
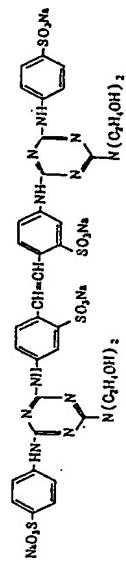
( 7. )



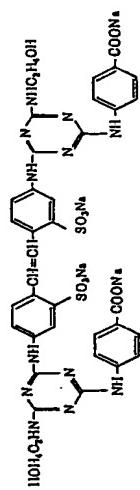
( 8. )



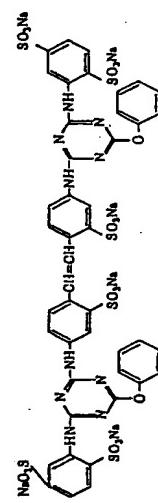
( 10. )



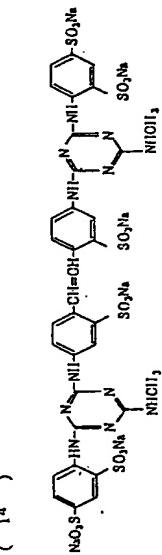
( 12. )



/ o c /



( 13. )

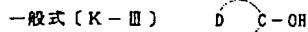
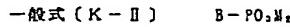
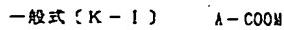


これらトリアジルスチルベン系増白剤は、例えば化成品工業協会編「蛍光増白剤」(昭和51年8月発行)8頁に記載されている通常の方法で合成することができる。

これらトリアジルスチルベン系増白剤は、本発明の発色現像液1ℓ当たり0.2~20gの範囲で好ましく使用され、特に好ましくは0.4~10gの範囲である。

## 特開昭63-48548(12)

本発明に用いられる発色現像液には下記一般式〔K-I〕、〔K-II〕、〔K-III〕で示されるキレート剤を含有させることが好ましい。



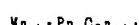
式中、A及びBは各々一価の基もしくは原子を表し、無機物であってもよいし、有機物であってもよい。Dは置換基を有してもよい芳香族環又は複素環を表し、Mは水素原子又はアルカリ金属原子を表す。

前記一般式〔K-I〕、〔K-II〕又は〔K-III〕で示されるキレート剤は下記一般式〔K-IV〕~〔K-XV〕のいずれかで示される化合物である。

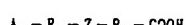
一般式〔K-IV〕



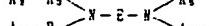
一般式〔K-V〕



一般式〔K-VI〕



一般式〔K-VII〕

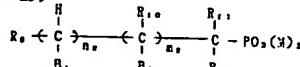


式中、Eは置換または未置換のアルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、-R<sub>1</sub>O R<sub>2</sub>、-、-R<sub>1</sub>OR<sub>2</sub>OR<sub>3</sub>又は-R<sub>1</sub>ZR<sub>2</sub>-を表し、Zは>N-R<sub>1</sub>-A<sub>1</sub>又は>N-A<sub>1</sub>を表し、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>は各々置換または未置換のアルキレン基を表し、A<sub>1</sub>~A<sub>4</sub>は各々水素原子、-OH、-COOM又は-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>を表し、Mは水素原子又はアルカリ金属原子を表し、n<sub>1</sub>は3~6の整数、n<sub>1</sub>は2~20の整数を表す。

一般式〔K-VIII〕 R<sub>1</sub>X(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

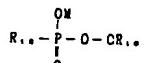
式中、R<sub>1</sub>は低級アルキル基、アリール基、アルキル基又は含窒素6員環基〔置換基として-OH、-OR又は-COOMを有してもよい〕を表し、Mは水素原子又はアルカリ金属原子を表す。

一般式〔K-IX〕



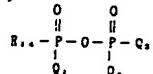
式中R<sub>1,0</sub>~R<sub>1,1</sub>は各々水素原子、OH、低級アルキル(未置換または置換基として-OH、-COOM又は-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>を有してもよい)を表し、B<sub>1</sub>~B<sub>3</sub>は各々水素原子、-OH、-COOM、-PO<sub>3</sub>(M)<sub>2</sub>又は-N(J)を表し、Jは水素原子、低級アルキル基、C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>O又は-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>を表し、Mは水素原子又はアルカリ金属を表し、n<sub>1</sub>及びn<sub>2</sub>は各々0又は1を表す。

一般式〔K-X〕



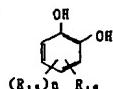
式中、R<sub>1,0</sub>及びR<sub>1,1</sub>は各々水素原子、アルカリ金属原子、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル基、C<sub>5</sub>~C<sub>12</sub>のアルケニル基又は環状アルキル基を表す。

一般式〔K-XI〕

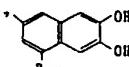


式中、 $R_{11}$ は $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{11}$ のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_{11}$ のモノアルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{11}$ のジアルキルアミノ基、アミノ基、 $C_1 \sim C_{11}$ のアリロキシ基、 $C_1 \sim C_{11}$ のアリールアミノ基及びアミルオキシ基を表し、 $Q_1 \sim Q_6$ は各々 $-O-H$ 、 $C_1 \sim C_{11}$ のアルコキシ基、 $-OM$  ( $M$ はカチオンを表す)、アミノ基、モルボリノ基、環状アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基又はアルキルオキシ基を示す。

一般式〔K-XII〕



一般式〔K-XIII〕



式中、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 及び $R_{14}$ は各々水素原子、ハロゲン原子、スルホン酸基、置換または未置換の炭素原子数1~7のアルキル基、 $-OR_{15}$ 、 $-COOR_{16}$ 、 $-CON<R_{17}>$ 又は置換もしくはスルホン酸基である。

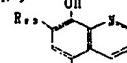
塩を表し、 $W_1$ 、 $Z_1$ および $Y_1$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、カルボン酸基、リン酸基、スルホン酸基もしくはそれらの塩、アルコキシ基又はアルキル基を表す。また $n_1$ は0又は1、 $n_2$ は1~4の整数、 $l_1$ は1又は2、 $p_1$ は0~3の整数、 $q_1$ は0~2の整数を表す。

前記一般式〔K-IV〕~〔K-XV〕で示されるキレート剤の具体例としては次のものがあげられる。

## 特開昭63-48548(13)

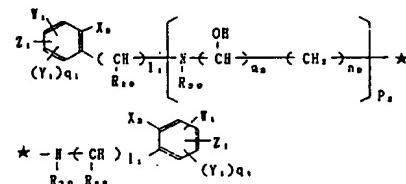
は未置換のフェニル基を表す。 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 及び $R_{21}$ は各々水素原子または炭素原子数1~13のアルキル基を表す。 $n$ は1~3の整数を表す。 $R_{22}$ は同一でも異なってもよい。 $R_{23}$ は好ましくはスルホン酸基である。

一般式〔K-XIV〕



式中、 $R_{18}$ 及び $R_{21}$ は水素原子、ハロゲン原子又はスルホ基を表す。

一般式〔K-XV〕

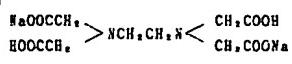


式中、 $R_{18}$ 及び $R_{21}$ は各々水素原子、リン酸基、カルボン酸基、 $-CH_2COOH$ 、 $-CH_2PO(OH)_2$ 、 $H_2$ 又はそれらの塩を表し、 $X_1$ は水酸基又はその

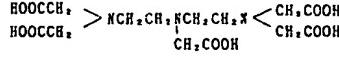
## 〔例示キレート剤〕

(1)  $Na_3P_2O_6$ (2)  $Na_2P_2O_7$ (3)  $Na_2P_2O_8$ (4)  $Na_2P_2O_9$ (5)  $Na_2P_2O_{10}$ 

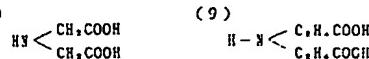
(6)



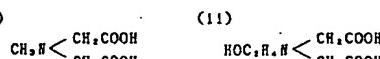
(7)



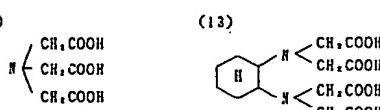
(8)

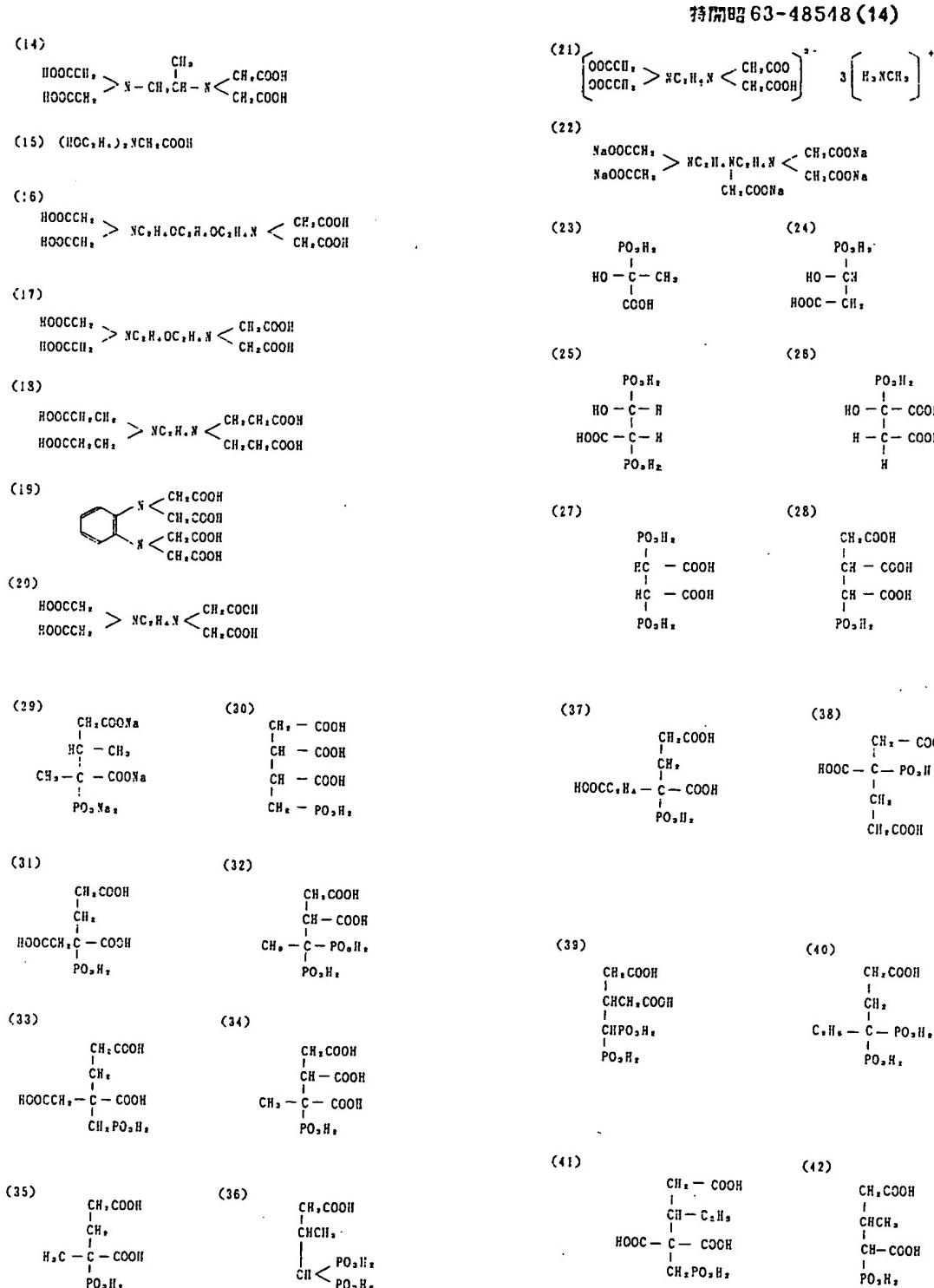


(10)

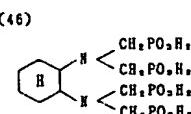
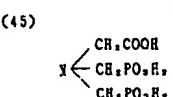
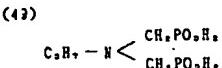
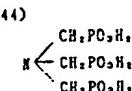
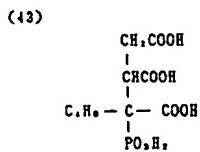


(12)

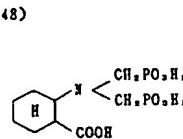
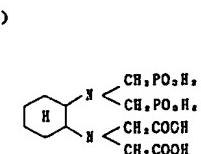
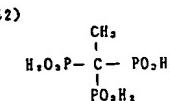
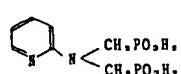




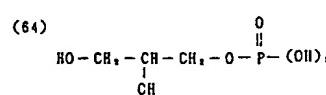
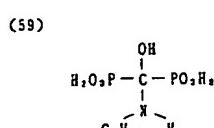
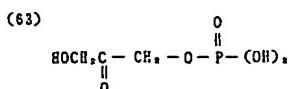
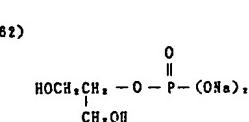
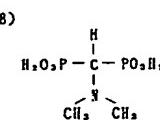
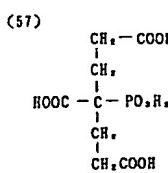
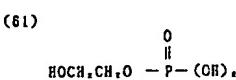
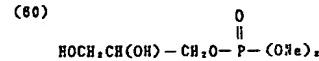
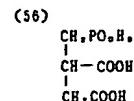
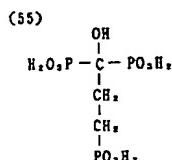
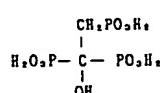
特開昭63-48548(15)



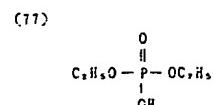
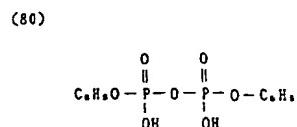
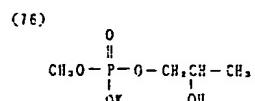
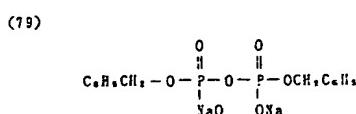
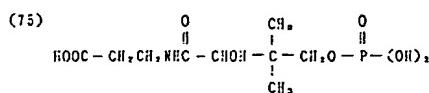
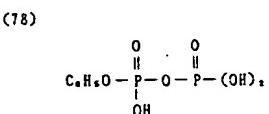
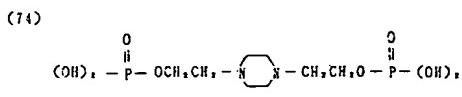
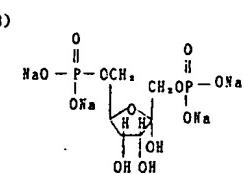
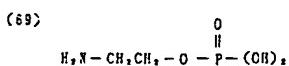
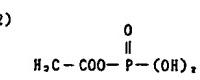
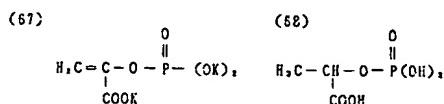
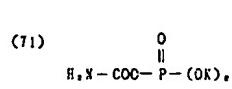
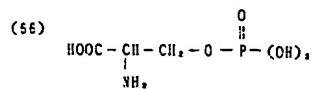
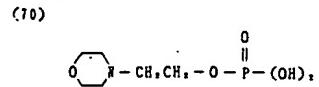
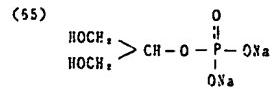
(51)



(53)

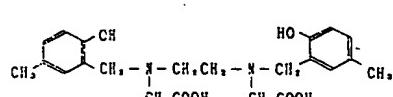


## 特開昭63-48548(16)

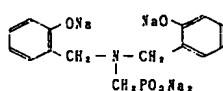




(100)



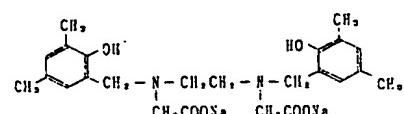
(101)



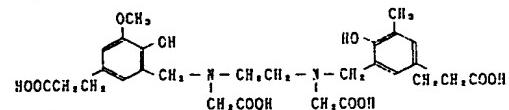
本発明において、一般式〔K-IV〕、〔K-V〕、〔K-VI〕、〔K-VII〕、〔K-IX〕、〔K-XI〕又は〔K-XV〕で示されるキレート剤を用いることがより有効であり、更に好ましくは、一般式〔K-I〕、〔K-VII〕又は〔K-XV〕で示されるキレート剤を用いることである。本発明において、特に好ましくは例示キレート剤(6)、(7)、(14)、(19)、(31)、(44)、(81)、(82)、(90)、(94)又は(99)で示されるキレート剤を用いることである。これらのキレート剤は2種以上併用して用いることもできる。

本発明に用いられる上記一般式〔K-I〕～〔K-XI〕のいずれかで示されるキレート剤は発色現象液10当り $1 \times 10^{-4}$ モル～1モルの範囲で添加することが好ましく、より好ましくは $2 \times 10^{-4}$ ～ $1 \times 10^{-3}$ モルの範囲で添加することができ、更に好ましくは $5 \times 10^{-4}$ ～ $5 \times 10^{-3}$ モルの範囲で添加することができる。

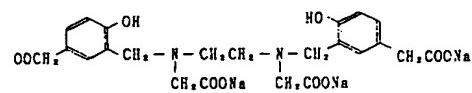
(102)



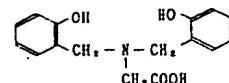
(103)



(104)



(105)



上記免色現像液の各成分は、一定の水に順次添加、攪拌して調製することができる。この場合水に対する溶解性の低い成分はトリエタノールアミン等の前記有機溶剤等と混合して添加することができる。またより一般的には、それそれが安定に共存し得る複数の成分を濃厚水溶液、または固体状態で小容器に予め調製したものを水中に添加、攪拌して調製し、本発明の免色現像液として得ることができる。

本発明の免色現像液は任意のpH域で使用できるが、迅速処理の観点からpH 9.5～12.0であることが好ましく、より好ましくはpH 9.8～12.0、特に好ましくは10.0～11.5で用いられる。

本発明の免色現像液を用いた免色現像の処理温度は、30℃以上、50℃以下が好ましく、高い程、短時間の迅速処理が可能となり好ましいが、逆に保恒性が劣化しやすいという問題もあり、より好ましくは30℃以上45℃以下がよい。

本発明の免色現像液を用いて免色現像処理した後は、定着液を行する処理液で処理するが、該定

特開昭63-48548(19)

活性を有する処理液が定着液である場合、その前に漂白処理が行われる。該漂白工程に用いる漂白液もしくは漂白定着液において使用される漂白剤としては有機酸の金属錯塩が好ましく用いられ、該金属錯塩は、現像によって生成した金属銀を酸化してハロゲン化銀にかえると同時に発色剤の未発色部を発色させる作用を有するもので、その構造はアミノポリカルボン酸または鞣酸、クエン酸等の有機酸で鉄、コバルト、銅等の金属イオンを配位したものである。このような有機酸の金属錯塩を形成するために用いられる最も好ましい有機酸としては、ポリカルボン酸またはアミノポリカルボン酸が挙げられる。これらのポリカルボン酸はアルカリ金属塩、アンモニウム塩もしくは水溶性アミン塩であってもよい。

これらの具体的な代表例としては次のようなものを挙げることができる。

- [1] エチレンジアミンテトラ酢酸
- [2] ジエチレントリアミンベンタ酢酸

- [17] エチレンジアミン-N-(β-オキシエチル)-N,N',N''-トリ酢酸ナトリウム塩
- [18] プロピレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム塩
- [19] ニトリロトリ酢酸ナトリウム塩
- [20] シクロヘキサンジアミンテトラ酢酸ナトリウム塩

使用される漂白液は、前記の如き有機酸の金属錯塩を漂白剤として含有すると共に、種々の添加剤を含むことができる。添加剤としては、とくにアルカリハライドまたはアンモニウムハライド、例えば臭化カリウム、溴化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化アンモニウム等の再ハロゲン化剤、金属塩、キレート剤を含有させることができ。また硫酸塩、磷酸塩、炭酸塩、過炭酸塩等のpH緩衝剤、アルキルアミン類、ポリエチレンオキサイド類等の通常漂白液に添加することが知られているものを適宜添加することができる。

更に、定着液及び漂白定着液は、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、

- [3] エチレンジアミン-N-(β-オキシエチル)-N,N',N''-トリ酢酸
- [4] プロピレンジアミンテトラ酢酸
- [5] ニトリロトリ酢酸
- [6] シクロヘキサンジアミンテトラ酢酸
- [7] イミノジ酢酸
- [8] ジヒドロキシエチルグリシンクエン酸  
(または酒石酸)
- [9] エチルエーテルジアミンテトラ酢酸
- [10] グリコールエーテルアミンテトラ酢酸
- [11] エチレンジアミンテトラプロピオン酸
- [12] フェニレンジアミンテトラ酢酸
- [13] エチレンジアミンテトラ酢酸ジナトリウム塩
- [14] エチレンジアミンテトラ酢酸テトラ(トリメチルアンモニウム)塩
- [15] エチレンジアミンテトラ酢酸テトラナトリウム塩
- [16] ジエチレントリアミンベンタ酢酸ベンタナトリウム塩

メタ亜亜硫酸アンモニウム、メタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩や硫酸、硝酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、酢酸、酢酸ナトリウム、水酸化アンモニウム等の各種の塩から成るpH緩衝剤を単独あるいは2種以上含むことができる。

漂白定着液(浴)に漂白定着液充剤を補充しながら処理を行う場合、該漂白定着液(浴)にチオ硫酸塩、チオシアソ酸塩又は亜硫酸塩等を含有せしめてもよいし、該漂白定着液充剤にこれらの塩類を含有せしめて処理浴に補充してもよい。

漂白液や漂白定着液の活性度を高める為に漂白定着液中及び漂白定着液充剤の貯蔵タンク内で所望により空気の吹き込み、又は酸素の吹き込みを行ってもよく、あるいは適当な酸化剤、例えば過酸化水素、臭素酸塩、過硫酸塩等を適量添加してもよい。

本発明に好ましく用いられる漂白定着液のpHは3.0~9.0が好ましく、より好ましくは4.0~

8.0の範囲である。

なお漂白定着処理後の水洗又は水洗代替安定液による処理においてはもちろん定着液及び漂白定着液等の可溶性銀錯塩を含有する処理液から公知の方で銀回収してもよい。例えば銀気分解法(仏国特許2,289,687号)、沈没法(特開昭52-73037号)、独国特許2,331,220号)、イオン交換法(特開昭51-17114号、独国特許2,548,237号)及び金属置換法(英國特許1,353,805号)などが有効に利用できる。

本発明の発色現像液を用いた発色現像処理後、漂白及び定着(又は漂白定着)処理した後は水洗を行わずに安定処理することもできるし、水洗処理し、その後安定処理してもよい。以上の工程の他に研磨、中和、黑白現像、反転、少量水洗工程等、必要に応じて既知の補助工程が付加えられてもよい。好みの処理方法の代表的具体例を挙げると、下記の諸工程が含まれる。

- (1) 発色現像→漂白定着→水洗
- (2) 発色現像→漂白定着→少量水洗→水洗

ム、反転カラーペーパー等のカラー写真感光材料に適用できる。

本発明の発色現像液によって処理される感光材料には特別の制限はない。例えばハロゲン化銀粒子の結晶は、正常品でも欠晶でもその他でもよく、[1.0.0]面と[1.1.1]面の比率は任意のものが使用できる。更に、これらのハロゲン化銀粒子の結晶構造は、内部から外部まで均一なものであっても、内部と外部が異質の状態ないし粗粒構造(コア・シェル型)をしたものであってもよい。また、これらのハロゲン化銀は溶液を主として表面に形成する型のものでも、粒子内部に形成する型のものでもよい。さらに平板状ハロゲン化銀粒子(特開昭58-113934号、特開昭59-170070号参照)を用いたものであってもよい。

上記ハロゲン化銀粒子は、実質的に単分散性のものが好ましく、これは、酸性法、中性法またはアンモニア法等のいずれの調製法により得られたものでもよい。

### 特開昭63-48548(20)

- (3) 発色現像→漂白定着→水洗→安定
- (4) 発色現像→漂白定着→安定
- (5) 発色現像→漂白定着→第1安定→第2安定
- (6) 発色現像→水洗(又は安定)→漂白定着→水洗(又は安定)
- (7) 発色現像→停止→漂白定着→水洗(又は安定)
- (8) 発色現像→漂白→水洗→定着→水洗→安定
- (9) 発色現像→漂白→定着→水洗→安定
- (10) 発色現像→漂白→少量水洗→定着→第1安定→第2安定
- (11) 発色現像→漂白→少量水洗→定着→少量水洗→水洗→安定
- (12) 発色現像→漂白→定着→安定
- (13) 発色現像→停止→漂白→少量水洗→定着→少量水洗→水洗→安定

本発明の発色現像液は、カラーペーパーやカラーフィルム、カラーポジフィルム、カラー・ポジペーパー、スライド用カラー反転フィルム、映画用カラー反転フィルム、TV用カラー反転フィル

ム、単分散性乳剤の粒度分布は殆ど正規分布をなすので標準偏差が容易に求められる。これから関係式

$$\frac{\text{標準偏差}}{\text{平均粒径}} \times 100 = \text{分布の広さ} (\%)$$

によって分布の広さ(%)を定めすれば、分布の広さは20%以下の単分散性があるものが好ましく、より好ましくは10%以下である。なお、粒径は球状ハロゲン化銀粒子の場合はその直徑であり、球以外の場合には同面積の球に換算して求められる。

上記ハロゲン化銀は銀粒子を酸性法でつくり、更に、成長速度の速いアンモニア法により成長させ、所定の大きさまで成長させたものでもよい。ハロゲン化銀粒子を成長させる場合に反応釜内のpH、pAg等をコントロールし、例えば特開昭54-48521号に記載されているようなハロゲン化銀粒子の成長速度に見合った量の銀イオンとハライドイオンを逐次同時に注入混合することが好

## 特開昭63-48548(21)

ましい。

これらのハロゲン化銀乳剤は、活性セラチン； 碱性増感剤例えばアリルチオカルバミド、チオ尿素、シスチン等の碱性増感剤； セレン増感剤； 銀元増感剤例えば第1スズ塩、二疊化チオ尿素、ボリアミン等； 貨金塗增感剤例えば金塗感剤、具体的にはカリウムオーリチオシアネット、カリウムクロロオーレート、2-オーロチオ-3-メチルベンゾチアゾリウムクロライド等あるいは例えばルテニウム、パラジウム、白金、ロジウム、イリジウム等の水溶性塩の増感剤、具体的にはアンモニウムクロロバラデート、カリウムクロロバラチネートおよびナトリウムクロロバラデート（これらの成る種のものは量の大小によって増感剤あるいはかぶり抑制剤等として作用する。）等により単独あるいは適宜併用（例えば金塗感剤と碱性増感剤の併用、金塗感剤とセレン増感剤との併用等）して化学的に増感されてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、合成銀化合物を添加して化学熟成し、この化学熟成する前、熟成中、又は

熟成後、少なくとも1種のヒドロキシテトラザイシンデンおよびメルカブト基を有する合空基ヘテロ環化合物の少なくとも1種を含有せしめてもよい。

ハロゲン化銀は、各々所望の感光波長域に感光性を付与するために、増感色素をハロゲン化銀1モルに対して $5 \times 10^{-6}$ ～ $3 \times 10^{-3}$ モル添加して光学増感させてもよい。増感色素としては種々のものを用いることができ、また各々増感色素を1種又は2種以上組合せて用いることができる。

また本発明を適用できる感光材料は、赤感性ハロゲン化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層及び緑感性ハロゲン化銀乳剤層にそれぞれカプラー、即ち、発色現像主葉の酸化体と反応して色素を形成し得る化合物を含有させたものが好ましい。

使用できるイエローカプラーとしては、閉鎖ケトメチレン化合物さらにいわゆる2当量型カプラーと称される活性点-0-アリール置換カプラー、活性点-0-アシル置換カプラー、活性点

ヒダントイン化合物置換カプラー、活性点ウラゾール化合物置換カプラーおよび活性点コハク酸イミド化合物置換カプラー、活性点フッ素置換カプラー、活性点塩素あるいは臭素置換カプラー、活性点-0-スルホニル置換カプラー等が有効なイエローカプラーとして用いることができる。用い得るイエローカプラーの具体例としては、米国特許 2,875,057号、同 3,265,506号、同 3,408,194号、同 3,551,155号、同 3,582,322号、同 3,725,072号、同 3,891,445号、西獨特許 1,547,866号、西獨出版公報 2,218,817号、同 2,261,361号、同 2,414,006号、英國特許 1,425,020号、特公昭51-10783号、特開昭47-26133号、同48-73147号、同51-102636号、同50-6341号、同50-123342号、同50-130442号、同51-21827号、同50-87650号、同52-82424号、同52-115219号、同58-95346号等に記載されたものを挙げることができる。

使用できるマゼンタカプラーとしては、ピラゾロン系、ピラゾロトリアゾール系、ピラゾリノベンツイミダゾール系、インダゾロン系の化合物を挙げることができる。これらのマゼンタカプラーはイエローカプラーと同様4当量型カプラーだけでなく、2当量型カプラーであってもよい。使用できるマゼンタカプラーの具体例としては米国特許 2,600,768号、同 2,983,608号、同 3,062,653号、同 3,127,268号、同 3,311,476号、同 3,419,381号、同 3,519,429号、同 3,558,319号、同 3,582,322号、同 3,615,506号、同 3,834,908号、同 3,891,445号、西獨特許 1,810,464号、西獨特許出版(O.L.S.) 2,408,665号、同 2,417,945号、同 2,418,959号、同 2,424,487号、特公昭40-6031号、特開昭51-20826号、同52-58922号、同49-129538号、同49-74027号、同50-159336号、同52-42121号、同49-74028号、同50-60233号、同51-26541号、同53-55122号、特願昭55-110

## 特開昭63-48548(22)

943号等に記載されたものを挙げることができる。

使用できるシアンカブラーとしては、例えばフェノール系、ナフトール系カブラー等を挙げることができる。そしてこれらのシアンカブラーはイエローカブラーと同様4当量型カブラーだけでなく、2当量型カブラーであってもよい。使用できるシアンカブラーの具体例としては米国特許2,369,929号、同2,434,272号、同2,474,293号、同2,521,908号、同2,895,826号、同3,034,892号、同3,311,476号、同3,458,315号、同3,478,563号、同3,583,971号、同3,581,333号、同3,767,411号、同3,772,002号、同3,933,494号、同4,004,929号、西独特許出願(O.L.S.)2,414,830号、同2,454,329号、特開昭48-59838号、同51-26034号、同48-5055号、同51-146827号、同52-69624号、同52-90932号、同58-95346号、特公昭49-11572号等に記載のものを挙げることができる。

剤を調整するために用いられる親水性コロイドには、ゼラチン、導体ゼラチン、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質、ヒドロキシエチルセルロース導体、カルボキシメチルセルロース等のセルロース導体、澱粉導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルイミダゾール、ポリアクリルアミド等の单一あるいは共重合体の合成親水性高分子等の任意のものが含まれる。

ハロゲン化銀カラー写真感光材料の支持体としては、パライタ紙やポリエチレン被覆紙等の反射支持体や透明支持体が挙げられ、これらの支持体は感光材料の使用目的に応じて適宜選択される。

本発明を適用できる感光材料において、目的に応じて適当な厚さの中間層を設けることは任意であり、更にフィルター層、カール防止層、保護層、アンチハレーション層等の種々の層を構成層として適宜組合せて用いることができる。これらの構成層には結合剤として前記のような乳液層に用いることのできる親水性コロイドを同様に用い

ハロゲン化銀乳剤層、その他の写真構成層中にはカラードマゼンタ又はカラードシアンカブラー、ポリマーカブラー等のカブラーを併用してもよい。カラードマゼンタ又はカラードシアンカブラーについては本出願人による特開昭59-193611号の記載を、またポリマーカブラーについては本出願人による特開昭59-172151号の記載を各々参照できる。

上記カブラーの添加量は既定的ではないが、組1モル当り $1 \times 10^{-3}$ ~ $5 \times 10^{-1}$ モルが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-2}$ ~ $5 \times 10^{-1}$ モルである。

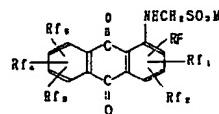
本発明を適用できるハロゲン化銀カラー写真感光材料には他に各種の写真用添加剤を含有せしめることができる。例えばリサーチ・ディスクロージャー第17643号に記載されているかぶり防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、色汚染防止剤、黄光増白剤、色画素褪色防止剤、帶電防止剤、硬膜剤、界面活性剤、可塑剤、潤滑剤等を用いることができる。

ハロゲン化銀カラー写真感光材料において、乳

ることができ、またその層中には前記の如き乳液層中に含有せしめることができる種々の写真用添加剤を含有せしめることができる。

感光材料には、所謂鮮銳性の向上や感度調整としてAI染料を使用することができるが、AI染料を用いた場合ステインが生じ易く、特に下記一般式【AI-I】、【AI-II】、【AI-III】又は【AI-IV】に示されるAI染料を含有せしめた場合に生じ易い。そのために本発明においては上記染料を使用した場合でもステインが生じにくいという効果がある。

一般式【AI-I】



式中、Rf<sub>1</sub>、Rf<sub>2</sub>、Rf<sub>3</sub>、Rf<sub>4</sub>及びRf<sub>5</sub>は水溶性原子；ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子）；ヒドロキシ基；アルキル

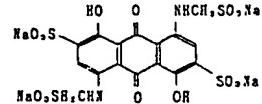
特開昭63-48548(23)

基、好みしくは複素数1～4のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基）；アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基）；-SO<sub>3</sub>M；又は-NHCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M基を表す。Mはカチオンであり、アルカリ金属（例えばナトリウム原子、カリウム原子）；アンモニウム、有機アンモニウム塩（例えばビリジウム、ビペリジニウム、トリエチルアンモニウム、トリエタノールアミン）等を表す。

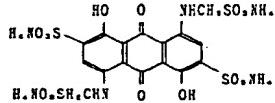
前記一般式【A I - I】で表される化合物の代表的な具体例を示すが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

## [例示化合物]

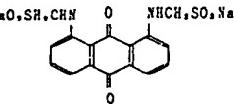
(I-1)



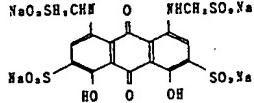
(I-2)



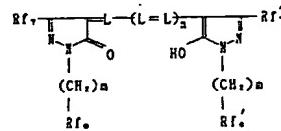
(I-3)



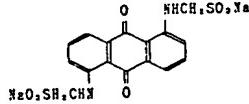
(I-4)



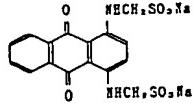
一般式【A I - II】



(I-5)



(I-6)



式中、Rf、Rf'はそれぞれ水素原子、またはそれ自身置換されていてもよいアルキル基、アリール基もしくは複素環基を表し、アリール基としては、4-スルホフェニル基、4-(5-スルホブチル)フェニル基、1-スルホフェニル基、2,5-ジスルホフェニル基、3,5-ジスルホフェニル基、5,8-ジスルホ-2-ナフチル基、4,8-ジスルホ-2-ナフチル基、3,5-ジカルボキシフェニル基、4-ジカルボキシフェニル基等で、このアリール基はスルホ基、スルホアルキル基、カルボキシ基、炭素数1～5のアルキル基（例えばメチル基、エチル基等）、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子等）、複素数1～4のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基等）あるいはフェノキシ基等

特開昭63-48548(24)

を有することができる。

スルホ基は、2価の有機基を介してアリール基と結合していてもよく、例えば4-(4-スルホフェノキシ)フェニル基、4-(2-スルホエチル)フェニル基、3-(スルホメチルアミノ)フェニル基、4-(2-スルホエトキシ)フェニル基等を挙げることができる。

Rf<sub>1</sub>、Rf<sub>2</sub>で表されるアルキル基はそれぞれ直鎖、分歧、環状の何れでもよく、好ましく炭素数1～4であり、例えばエチル基、β-スルホエチル基等が挙げられる。

複素園基としては、例えば2-(6-スルホ)ベンズチアゾリル基、2-(6-スルホ)ベンズオキサゾリル基等を挙げることができ、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（例えばメチル基、エチル基等）、アリール基（例えばフェニル基等）、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（例えばフェノキシ基等）等の置換基を有していてもよい。

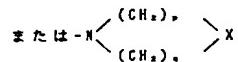
は酸素原子、イオウ原子、-CH<sub>2</sub>-基を表す。)で表される環状アミノ基（例えばモルホリノ基、ビペリジノ基、ビペラジノ基）を表す。

Lで表されるメチン基は、炭素数1～4のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャリーピル基等）又はアリール基（例えばフェニル基、トリル基等）で置換されてもよい。

また、化合物のスルホ基、スルホアルキル基及びカルボキシ基のうち少なくとも1つがアルカリ金属（例えばナトリウム、カリウム）、アルカリ土類金属（例えばカルシウム、マグネシウム）、アンモニウムあるいは有機塩基（例えばジエチルアミン基、トリエチルアミン基、モルホリン基、ビリジン基、ピベリジン基等）と塩を形成してもよい。nは0、1又は2を表す。mは0又は1を表す。

前記一般式[A-I-②]で表される化合物の代表的な具体例を示すが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

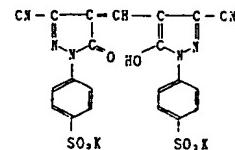
Rf<sub>1</sub>、Rf<sub>2</sub>はそれぞれヒドロキシ基：炭素数1～4のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブチル基）；置換アルコキシ基、例えばハロゲン原子又は炭素数2までのアルコキシ基で置換された炭素数1～4のアルコキシ基（例えばβ-クロロエトキシ基、β-メトキシエトキシ基）；シアノ基：トリプロロメチル基；-COORf<sub>1</sub>；-CONHRf<sub>2</sub>；-NHCORf<sub>1</sub>（Rf<sub>1</sub>は水素原子；アルキル基、好ましくは炭素数1～4のアルコキシ基；又はアリール基、例えばフェニル基、ナフチル基を表し、該アルキル基及びアリール基は置換基としてスルホ基又はカルボキシ基を有してもよい。）；アミノ基：炭素数1～4のアルキル基で置換された置換アミノ基（例えばエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノ基）：



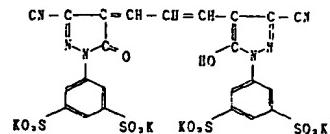
(ここでp及びqは1ないし2の整数を表し、X

## [例示化合物]

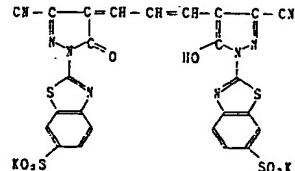
(II-1)



(II-2)

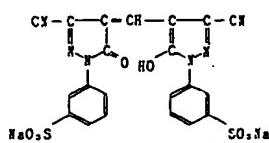


(II-3)

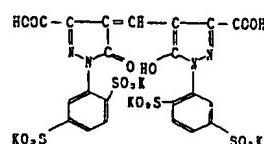


特開昭 63-48548(25)

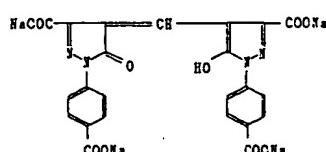
(II-4)



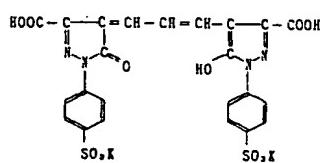
(II-7)



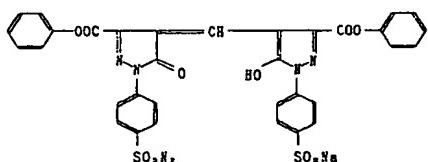
(II-5)



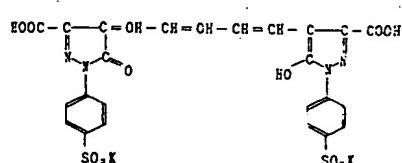
(II-8)



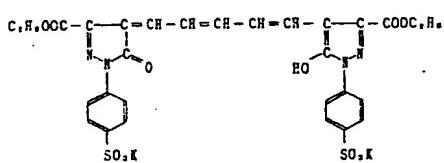
(II-6)



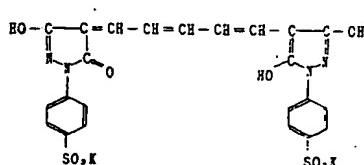
(II-9)



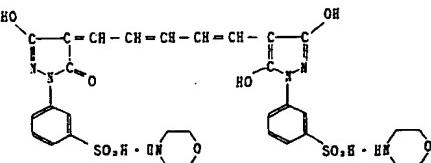
(II-10)



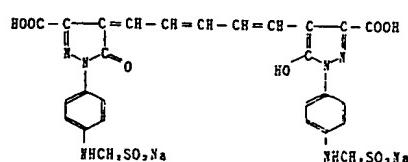
(II-11)



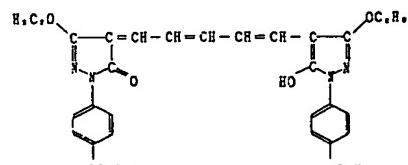
(II-12)



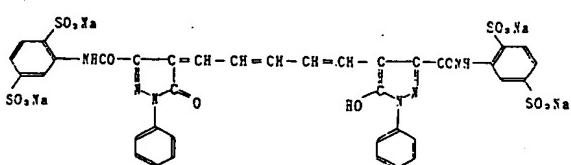
(II-13)



(II-14)

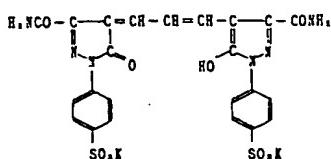


(II-15)

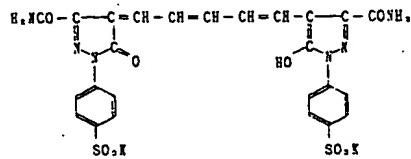


特開昭63-48548(26)

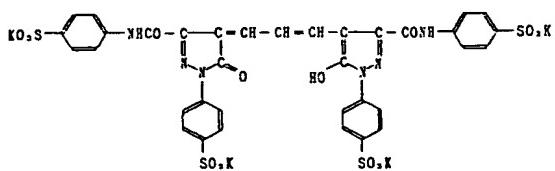
(II-16)



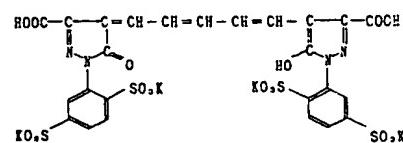
(II-19)



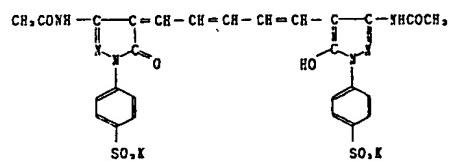
(II-17)



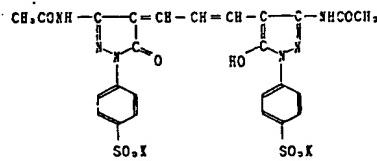
(II-20)



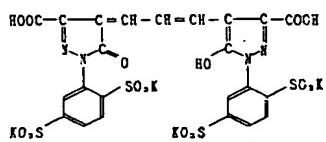
(II-18)



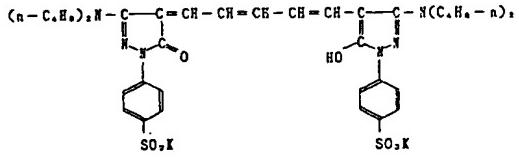
(II-21)



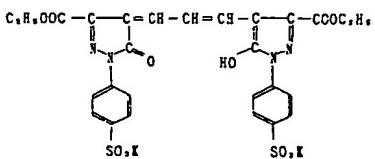
(II-22)



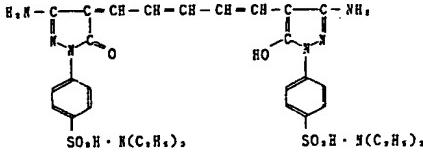
(II-25)



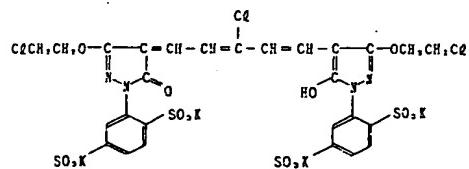
(II-23)



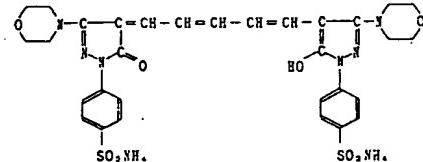
(II-26)



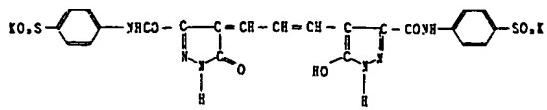
(II-24)



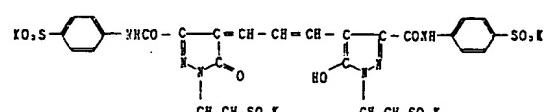
(II-27)



(II-28)

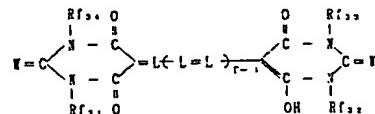


(II-29)



特開昭63-48548(27)

## 一般式 [A I - III]



式中、 $r$  は 1 ~ 3 の整数を表し、 $\text{Y}$  は酸素原子及び硫黄原子を表し、 $L$  はメチル基を表し、 $Rf_1 \sim Rf_4$  はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又は複素環基を表し、少なくとも 1 つ以上は水素原子以外の置換基である。上で表されるメチル基は一般式 [A I - II] の項で前述したものと挙げることができる。

$Rf_1 \sim Rf_4$  で表されるアルキル基としては、一般式 [A I - II] の項で挙げた  $Rf_1$  及び  $Rf_4$  のアルキル基と同じものが挙げられ、該アルキル基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば一般式 [A I - II] の項で  $Rf_1$  及び  $Rf_4$  の基に導入される置換基として挙げた種々のものが挙げられるが、好ましくはスルホ基、カルボキシ基、

ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、スルホニル基の各基である。

$Rf_1 \sim Rf_4$  で表されるアリール基は、フェニル基が好ましく、このフェニル基に導入される置換基としては、一般式 [A I - II] の項で  $Rf_1$  及び  $Rf_4$  の基に導入される置換基として挙げた種々のものが挙げられるが、この芳香環上にスルホ基、カルボキシ基、スルファモイル基のうち少なくとも 1 つの基を有することが望ましい。

$Rf_1 \sim Rf_4$  で表されるアラルキル基はベンジル基、フェニル基が好ましく、これに導入される置換基としては、前述した  $Rf_1 \sim Rf_4$  のアリール基の置換基と同じものを挙げることができる。

$Rf_1 \sim Rf_4$  で表される複素環基としては、例えばピリジル基、ピリミジル基などを挙げることができ、この複素環上に導入される置換基としては、前述した  $Rf_1 \sim Rf_4$  のアリール基の置換基と同じものを挙げることができる。

$Rf_1 \sim Rf_4$  で表される基としてはアルキル基及

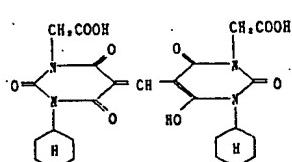
びアリール基が好ましく、更に一般式 [A I - III] で表されるバルビツール酸及びチオバルビツール酸の分子内にカルボキシ基、スルホ基、スルファモイル基の各基の少なくとも 1 つの基を有することが望ましく、対称型のものが好ましい。

前記一般式 [A I - III] で表される化合物の代表的な具体例を示すが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

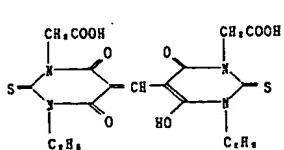
特開昭63-48548(28)

## [例示化合物]

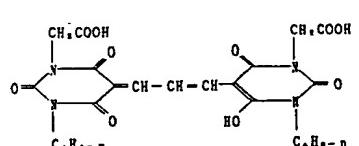
(III-1)



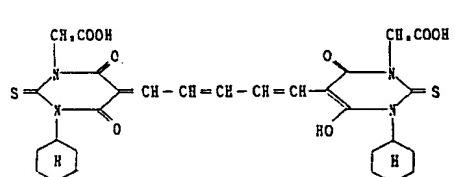
(III-2)



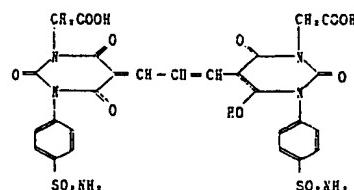
(III-3)



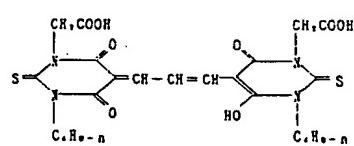
(III-7)



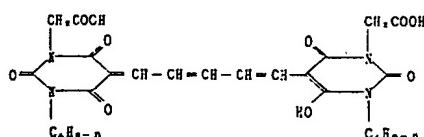
(III-4)



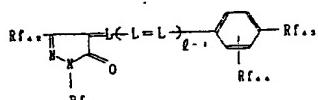
(III-5)



(III-6)



## 一般式 [A I - IV]



式中、 $\ell$ は1又は2の整数を表し、Lはメチレン基を表し、Rf<sub>1</sub>は一般式[A I - II]のRf<sub>1</sub>及びRf<sub>1'</sub>に同様の意味を有しており、好ましくはアルキル基及びアリール基であり、アリール基は少なくとも1つのスルホ基を有していることが望ましい。

Rf<sub>2</sub>は一般式[A I - II]のRf<sub>2</sub>及びRf<sub>2'</sub>で示した置換基の全てを導入でき、好ましくはアルキル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ウレイド基、アシリアルアミノ基、イミド基、シアノ基から選ばれるものである。

Rf<sub>3</sub>は-OZ<sub>1</sub>基または-N<sub>Z<sub>2</sub></sub>基を表し、ここに

## 特開昭63-48548(29)

$Z_1$ 、 $Z_2$ 及び $Z_3$ はそれぞれ水素原子、アルキル基を表し、 $Z_2$ と $Z_3$ は同じでも異なってもよく、また互いに結合して環を形成してもよい。

$Z_1$ 、 $Z_2$ 及び $Z_3$ の表すアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、グチル基、ヒドロキシアルキル基（例えばヒドロキシエチル基等）、アルコキシアルキル基（例えば $\beta$ -エトキシエチル基等）、カルボキシアルキル基（例えば $\beta$ -カルボキシエチル基等）、アルコキシカルボニルアルキル基（例えば $\beta$ -エトキシカルボニルエチル基等）、シアノアルキル基（例えば $\beta$ -シアニミノエチル基等）、スルホアルキル基（例えば $\beta$ -スルホエチル基、 $\alpha$ -スルホプロピル基等）等が挙げられる。

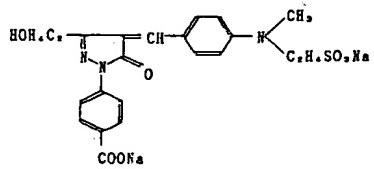
$Z_2$ と $Z_3$ は互いに結合して5員又は6員環を形成してもよく、具体例としてはモルホリノ基、ビペリジノ基、ピロリジノ基等が挙げられる。

$Rf_{14}$ は水素原子、アルキル基、塩素原子、アルコキシ基を表すが、アルキル基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

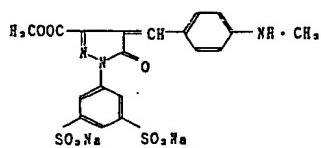
前記一般式【A1～IV】の代表的な具体例を示すが、本発明がこれによって規定されるものではない。

## [ 例 示 化 合 物 ]

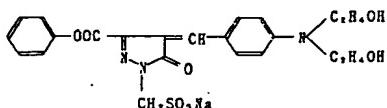
(IV-1)



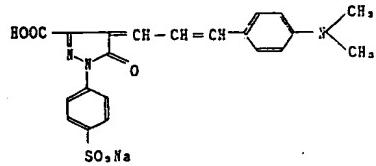
(IV-2)



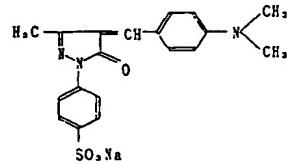
(IV-3)



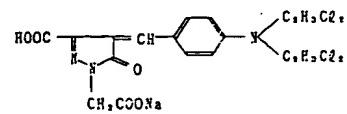
(IV-4)



(IV-5)

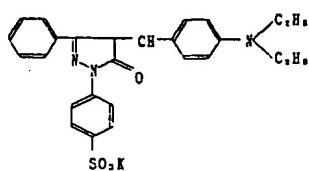


(IV-6)

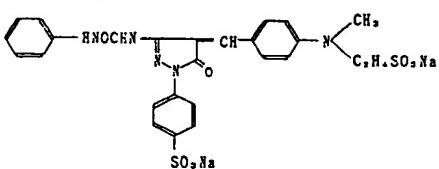


## 特開昭63-48548(30)

(IV-7)



(IV-8)



上記一般式【A I - I】、【A I - II】、【A I - III】又は【A I - IV】で表される化合物は米国特許3,575,704号、同3,247,127号、同3,540,887号、同3,653,805号の各明細書、特開昭48-85130号、同49-99620号、同59-111640号、同59-111641号、同59-170838号の各公報に記載されている合成方法により合成することができる。感光材料に含有させる場合は、非感光性現象性コロイド層中へ含有させることができやすく、上記A I染料化合物の有機・無機アルカリ塩を水に溶解し、適当な濃度の染料とし、染布液に添加して、公知の方法で染布を行えばよい。

これらA I染料化合物の含有量としては、感光材料の面積1mmあたり1~800mgになるように染布することが好ましく、より好ましくは2~200mg/mmになるようとする。

上記一般式【A I - I】、【A I - II】、【A I - III】又は【A I - IV】で表される化合物は2種以上併用してもさしつかえない。

感光材料はDIR化合物を含有していてもよく、さらにDIR化合物以外に、現像にともなって現像抑制剤を放出する化合物を含んでいることもでき、例えば米国特許3,297,445号、同3,379,529号、西獨特許出願(O L S)2,417,914号、特開昭52-15271号、同53-9116号、同59-123838号、同59-127038号等に記載のものが挙げられる。

上記DIR化合物は発色現象主葉の酸化体と反応して現像抑制剤又は現像抑制剤プレカーサーを放出することができる化合物であり、非活性DIR化合物であっても活性DIR化合物であってもよい。

このようなDIR化合物の代表的なものとしては、活性点から離脱したときに現像抑制作用を有する化合物を形成し得る基をカプラーの活性点に入りせしめたDIRカプラーがあり、例えば英國特許935,454号、米国特許3,227,554号、同4,095,984号、同4,148,888号等に記載されている。

上記のDIRカプラーは、発色現象主葉の酸化

体とカプリング反応した際に、カプラー母核は色素を形成し、一方、現像抑制剤を放出する性質を有する。また本発明では米国特許3,652,345号、同3,828,041号、同3,858,983号、同3,961,959号、同4,052,213号、特開昭53-110529号、同54-13333号、同55-161237号等に記載されているような発色現象主葉の酸化体とカプリング反応したときに、現像抑制剤を放出するが、色素は形成しない化合物も含まれる。

さらにまた、特開昭54-145135号、同56-114946号及び同57-154234号に記載のある如き発色現象主葉の酸化体と反応したときに、母核は色素あるいは無色の化合物を形成し、一方、離脱したタイミング基が分子内活性置換反応あるいは脱離反応によって現像抑制剤を放出する化合物である所謂タイミングDIR化合物でもよい。

また特開昭58-160954号、同58-162949号に記載されている発色現象主葉の酸化

特開昭63-48548(31)

化体と反応したときに、完全に放出性の色浴を生成するカプラー母液に上記の如きタイミング薬が結合しているタイミングD I R化合物でもよい。

## 【発明の効果】

本発明によれば、副溶物であるヒドロキシルアミンに代わり、人体に無害で取扱い容易な保恒剤（現像主剤の酸化防止剤）を含む発色現像液を提供でき、かつ発色現像液が長期に亘って保存された場合のかぶりの発生を防止することが可能であり、しかもヒドラジン誘導体及びヒドロキシルアミン誘導体を各自単独で用いる場合に比べ相対的保恒性能の向上が見られる。

## 【発明の具体的実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の実施の態様はこれらに限定されるものではない。

## 実施例1

以下の組成の発色現像液を調整した。

## (発色現像液)

ベンジルアルコール	15 ml
エチレングリコール	10 ml
亜硫酸カリウム	$2.0 \times 10^{-3}$ モル
臭化カリウム	1.0 g
塩化ナトリウム	0.3 g
炭酸カリウム	25.0 g
保恒剤（表1記載）	5.0 g
ポリリン酸(TPPS)	2.0 g
発色現像主剤[例示化合物(1)]	5.0 g
螢光増白剤[例示化合物(4)]	2.0 g

水酸化カリウムと水を加えて1Lとした。なおpHは10.20とした。

各発色現像液に第2鉄イオン4ppm、銅イオン

ZPP及びカルシウムイオン100ppm（それぞれFeCl<sub>2</sub>、CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O及びCaCl<sub>2</sub>を溶解し添加）を添加し、50°Cにて開口比率30cm<sup>2</sup>/L(1Lの現像液に対し、空気接触面積が30cm<sup>2</sup>)のガラス容器で保存した。

10日後の発色現像液の外観（着色度）を観察した。

ただし液の外観は以下の5段階に分けた。

- +++ 多量のタール発生
- ++ 黒色化
- + かっ色化（かなり変色）
- ほとんど変化せず
- 変化せず

表 1

現像液 No.	保 恒 剤 (5g/L)	保 恒 剤 一般式 [B] 例示化合物 (5g/L)	10日間の液の外観
1 比較	なし	なし	+++
2 比較	ヒドロキシルアミンの硫酸塩	"	—
3 比較	ヒドロキシ尿素	"	—
4 比較	L-アスパラギン酸	"	+++
5 比較	ローラコリミン硫酸塩	"	—
6 比較	グリシン	"	+++
7 比較	ブドウ糖	"	++
8 比較	ショ糖	"	++
9 比較	果糖	"	—
10 比較	例示化合物(1)	"	—
11 比較	例示化合物(5)	"	—
12 比較	例示化合物(6)	"	—
13 比較	例示化合物(8)	"	—
14 比較	例示化合物(11)	"	—
15 本発明	例示化合物(1)	(1)	○
16 本発明	例示化合物(1)	(10)	—
17 本発明	例示化合物(1)	(20)	—
18 本発明	例示化合物(5)	(1)	○
19 本発明	例示化合物(5)	(10)	—
20 本発明	例示化合物(5)	(20)	—

表1より明らかなように液の保存安定性について、本発明の化合物の組合せは十分ヒドロキシリジン酸塩の代替物になりうることは明らかである。むしろ若干ヒドロキシリジンより保恒性が向上している。なお現像液No.15～17の保恒剤(1)を各々(6)、(8)又は(11)に代えたことの異なるさせた発色現像液についてもNo.15～17と各々同様の結果が得られた。

#### 実施例2

ポリエチレンをラミネートした紙支持体上に、下記の各層を支持体側より順次塗設し、内部潜像型感光材料試料を作成した。

##### 第1層：シアン形成赤感性ハロゲン化銀乳剤層

シアンカブラー、2,4-ジクロロ-1-メチル-6-[ $\alpha$ -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミド]フェノール90g、2,5-ジ-tert-オクチルハイドロキノン2g、トリクロロフルホスフェート50g、バラフィン200g及び酢酸エチル50gを混合溶解し、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

し、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン液を加え、平均粒径が0.6μmになるように分散した。第1層と同様にして作成した内部潜像型ハロゲン化銀乳剤(AgBr: AgCl = 60: 40)を添加し、銀量400mg/m<sup>2</sup>、A I染料の例示(II-8)20mg/m<sup>2</sup>、カブラー量400mg/m<sup>2</sup>になるように塗布した。

##### 第4層：イエローフィルター層

イエローコロイド銀5g及びジブチルフタレート中に分散された2,5-ジ-tert-オクチルハイドロキノン5gを含む2.5%ゼラチン液をコロイド銀が200mg/m<sup>2</sup>になるように塗布した。

##### 第5層：イエロー形成青感性ハロゲン化銀乳剤層

イエローカブラー、 $\alpha$ -「4-(1-ベンジル-2-フェニル-3,5-ジオキソ-1,2,4-トリアゾリジニル)- $\alpha$ ビバリル-2-クロロ-5-[ $\alpha$ -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミド]アセトアニリド120g、2,5-ジ-tert-オクチルハイドロキノン3.5g、バラフィン200g、チヌビン(チバガイギー

#### 特開昭63-48548(32)

を含むゼラチン液を加え、平均粒径が0.6μmになるように分散した(米国特許2,592,250号に記載の実施例1に準じてコンバージョン法によって調製した)内部潜像型ハロゲン化銀乳剤(AgBr: AgCl = 70:30)を添加し、銀量400mg/m<sup>2</sup>、A I染料の例示(II-10)20mg/m<sup>2</sup>、カブラー量360mg/m<sup>2</sup>になるように塗布した。

##### 第2層：中間層

灰色コロイド銀5g及びジブチルフタレート中に分散された2,5-ジ-tert-オクチルハイドロキノン10gを含む2.5%ゼラチン液100mlをコロイド銀量400mg/m<sup>2</sup>になるように塗布した。

##### 第3層：マゼンタ形成緑感性ハロゲン化銀乳剤層

マゼンタカブラー、1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-3-(2-クロロ-5-オクタデシルスクシンイミドアニリノ)-5-ピラゾロン100g、2,5-ジ-tert-オクチルハイドロキノン5g、スマライザーMDP(住友化学工業社製)50g、バラフィン200g、ジブチルフタレート100g及び酢酸エチル50gを混合溶解

し、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン液を加え、平均粒径が0.6μmになるように分散した。第1層と同様にして作成した内部潜像型ハロゲン化銀乳剤(AgBr: AgCl = 60: 40)を添加し、銀量400mg/m<sup>2</sup>、A I染料の例示(II-8)20mg/m<sup>2</sup>、カブラー量400mg/m<sup>2</sup>になるように塗布した。

##### 第6層：保護層

ゼラチン量が200mg/m<sup>2</sup>になるように塗布した。なお上記の全層には、塗布助剤としてサボニンを含有させた。又、硬膜剤として、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアシンナトリウムを層2、4及び6中に、それぞれゼラチン1g当り0.02gになるように添加した。

上記内部潜像型感光材料試料を光学ウェッジを通して露光後、次の工程で処理した。

##### 処理工程(18°C)

現像(発色現像液)	8秒
発色現像	120秒

## 特開昭63-48548(33)

(最初の10秒間、1ルックスの光で  
全面を均一に露光)

漂白定着	60秒
水洗	60秒
乾燥	60~80°C 120秒

各処理液の組成は下記の通りである。

## 【発色現像液】

実施例1で用いた発色現像液No.1,2,10,11,15  
~20であって、50°C、5日間密栓保存したもの用  
いた。

## 【漂白定着液】

純水	550mL
エチレンジアミン四酢酸鉄(III)	
アンモニウム塩	85g
チオ硫酸アンモニウム(70%水溶液)	85g
亜硫酸水素ナトリウム	10g
メタ亜硫酸ナトリウム	2g
エチレンジアミン四酢酸-2ナトリウム	20g

純水を加えて12とし、アンモニア水又は希硫酸にてpH=7.0に調整する。

前記感光材料を常法によって段階露光を与える

記した方法により処理し、グリーン濃度のかぶり上昇値を測定した。ただし、かぶり上昇値は、保存後の未露光部の反射濃度(緑色光)から、保存前の未露光部の反射濃度(緑色光)を引いた値である。

結果を表2に示す。

表 2

現像液 No.	保 恒 剂 (5g/L)	保 恒 液 一般式 [B] 化 合 物 (5g/L)	Dain 上昇 (グリーン)
1	-	-	±0.0
2	ヒドロキシルアミン硫酸塩	-	+0.01
10	例示化合物(1)	-	+0.08
11	例示化合物(5)	-	+0.08
15	例示化合物(1)	例示(1)	±0.0
16	例示化合物(1)	例示(13)	+0.01
17	例示化合物(1)	例示(20)	+0.02
18	例示化合物(5)	例示(1)	±0.0
19	例示化合物(5)	例示(13)	±0.0
20	例示化合物(5)	例示(20)	+0.01

表2から明らかなように、本発明によれば経時でのかぶり発生を抑制できる。

## 実施例3

以下の組成の発色現像液を調整した。

## (発色現像液)

ベンジルアルコール	15 mL
エチレングリコール	10 mL
亜硫酸カリウム	$2.0 \times 10^{-2}$ モル
臭化カリウム	1.0 g
塩化ナトリウム	0.3 g
炭酸カリウム	25.0 g
保恒剤(表1記載)	5.0 g
ポリリン酸(TPPS)	2.0 g
発色現像主薬[例示化合物1)]	5.0 g
造光増感剤[例示化合物(4)]	2.0 g

水酸化カリウムと水を加えて12とした。なお

pHは10.20とした。

上記発色現像液に12当りAI染料(II-8)1%溶液0.5mL添加し、現像後直ちに自己分光度計30型(日立社製)にて540nmにおける分光吸収を

測定し、その後室温放置し、3時間経過後の分光吸収を測定した。

分光吸収の値が低ければ低い程AI染料の脱色性が良いことを示している。

結果を表3に示す。

### 特開昭63-48548(34)

表 3

現像液 No.	保 恒 剤 一般式 [A] (5g/L)	保 恒 剤 一般式 [B] 化 合 物 (5g/L)	分光吸収 (540nm)	
			即 日	3時間後
21 比較	-	-	0.472	0.453
22 比較	ヒドロキシルアミン硫酸塩	-	0.399	0.159
23 比較	ブドウ糖	-	0.461	0.383
24 本発明	一般式 [A] 例示(1)	例示(1)	0.388	0.157
25 本発明	一般式 [A] 例示(1)	例示(13)	0.401	0.159
26 本発明	一般式 [A] 例示(1)	例示(20)	0.400	0.160
27 本発明	一般式 [A] 例示(5)	例示(1)	0.399	0.158
28 本発明	一般式 [A] 例示(5)	例示(13)	0.400	0.160
29 本発明	一般式 [A] 例示(5)	例示(20)	0.405	0.167

注：現像液No.27～29は、一般式 [A] 化合物と一般式 [B] 化合物との混合比率は1:1とした。

表3より明らかなように従来より保恒剤として使用されてきたヒドロキシルアミンの硫酸塩はAI染料が急速に脱色されているのに対し、比較例の保恒剤は脱色速度がかなり緩慢である。一方、本発明の保恒剤である一般式 [A] 化合物と一般式 [B] 化合物との組合せがかなり良好な結果である。とくにN-アルキルヒドロキシルアミンを用いた方がより脱色速度が速くなっていることがわかる。

#### 実施例4

実施例1で用いた発色現像主液の例示化合物1)に代え、2)について、更に例示化合物(4), (11), (12)についても検討したが表1及び表2と同様の結果を得ることができた。但し、亜硫酸カリウムを $1.5 \times 10^{-2}$ モルに代えると共に、沃化ナトリウムを2.0mg/L加え、ベンジルアルコール、エチレングリコール及び遮光増白剤を無添加とした。かつpH 10.03とした。

#### 実施例5

ポリエチレンコート紙支持体上に下記の各層を該支持体側より順次塗布し、感光材料を作成し

た。

なお、ポリエチレンコート紙としては、平均分子量100,000、密度0.95のポリエチレン200重量部と平均分子量2000、密度0.88のポリエチレン20重量部を混合したものにアナーゼ型融化チタンを5.8重量%添加し、押出しコーティング法によって重量170g/m<sup>2</sup>の上質紙表面に厚み0.035mmの被覆層を形成させ、裏面にはポリエチレンのみによって厚み0.040mmの被覆層を設けたものを用いた。この支持体表面のポリエチレン被覆面上にコロナ放電による前処理を施した後、下記各層を順次塗布した。

#### 第1層：

臭化銀4モル%を含む均臭化銀乳剤からなる青感性ハロゲン化銀乳剤層で該乳剤はハロゲン化銀1モル当りゼラチン350gを含み、ハロゲン化銀1モル当り下記構造の均感色素(1) $2.5 \times 10^{-4}$ モルを用いて増感され(着色としてイソプロピルアルコールを使用)、ジブチルフタレートに溶解して分散させた2,5-ジ-t-ブチルハイドロキノン

## 特開昭63-48548(35)

200mg/m<sup>2</sup>及びイエローカプラーとして下記構造の[Y-1]をハロゲン化銀1モル当り2.0×10<sup>-1</sup>モル含み、銀量300mg/m<sup>2</sup>になるように塗布されている。

## 第2層：

ジブチルフタレートに溶解して分散されたジ-t-オクチルハイドロキノン300mg/m<sup>2</sup>、紫外線吸収剤として2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロルーベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロルーベンゾトリアゾールの混合物(1:1:1:1)200mg/m<sup>2</sup>を含有するゼラチン層でゼラチン1900mg/m<sup>2</sup>になるように塗布されている。

## 第3層：

臭化銀2モル%を含む塩臭化銀乳剤からなる赤感性ハロゲン化銀乳剤層で該乳剤はハロゲン化銀

ルフェニル)-5-クロルーベンゾトリアゾールの混合物(2:1.5:1.5:2)500mg/m<sup>2</sup>を含有するゼラチン層であり、ゼラチン1900mg/m<sup>2</sup>になるように塗布されている。

## 第5層：

臭化銀3モル%を含む塩臭化銀乳剤からなる赤感性ハロゲン化銀乳剤層で該乳剤はハロゲン化銀1モル当りゼラチン500gを含み、ハロゲン化銀1モル当り下記構造の増感色素(III)2.5×10<sup>-1</sup>モルを用いて増感され、ジブチルフタレートに溶解し分散された2,5-ジ-t-ブチルハイドロキノン150mg/m<sup>2</sup>及びシアンカプラーとして下記構造の[C-1]をハロゲン化銀1モル当り3.5×10<sup>-1</sup>モル含み、銀量280mg/m<sup>2</sup>、AI染料例示化合物[II-9]を40mg/m<sup>2</sup>になるように塗布されている。

## 第6層：

ゼラチン層であり、ゼラチンを900mg/m<sup>2</sup>となるように塗布されている。

各感光性乳剤層(第1, 3, 5層)に用いたハ

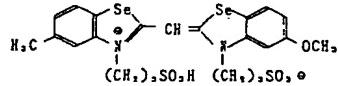
1モル当りゼラチン450gを含み、ハロゲン化銀1モル当り下記構造の増感色素(II)2.5×10<sup>-1</sup>モルを用いて増感され、ジブチルフタレートとトリクレジルホスフェート2:1よりなる溶剤に溶解し分散した2,5-ジ-t-ブチルハイドロキノン及びマゼンタカプラーとして下記構造の[M-1]をハロゲン化銀1モル当り1.5×10<sup>-1</sup>モル含み、銀量230mg/m<sup>2</sup>、AI染料[II-8]を50mg/m<sup>2</sup>になるように塗布されている。なお、酸化防止剤として2,2,4-トリメチル-6-ラウリルオキシ-7-t-オクチルクロマンをカプラー1モル当り0.30モル添加した。

## 第4層：

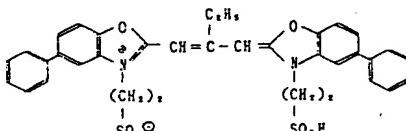
ジオクチルフタレートに溶解し分散されたジ-t-オクチルハイドロキノン30mg/m<sup>2</sup>及び紫外線吸収剤として2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロルーベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロルーベンゾトリアゾールの混合物(1:1:1:1)200mg/m<sup>2</sup>を含有するゼラチン層でゼラチン1900mg/m<sup>2</sup>になるように塗布されている。

ロゲン化銀乳剤は特公昭46-7772号公報に記載されている方法で調製し、それぞれチオ硫酸ナトリウム5水和物を用いて化学増感し、安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン(ハロゲン化銀1モル当り2.5g)、硬膜剤としてビス(ビニルスルホニルメチル)エーテル(ゼラチン1g当り10mg)及び塗布助剤としてサボニンを含有せしめた。

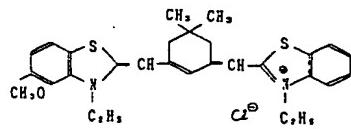
## 増感色素I



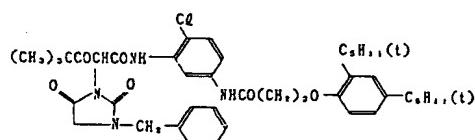
## 増感色素II



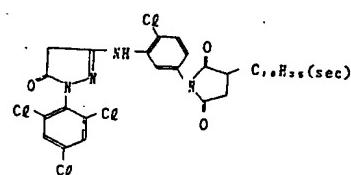
## 着色剤Ⅳ



## [Y-1]



## [M-1]



発色現像主薬 1) 5.0g

保恒剤(表4記載) 5.0g

トリエタノールアミン 10.0g

炭酸カリウム 30.0g

エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩 2.0g

螢光増白剤例示(4) 2.0g

水を加えて1㍑とし、水酸化カリウムと20%炭酸でpH 10.15とする。

[発色現像補充液]

塩化カリウム 2.5g

亜硫酸カリウム(50%溶液)  $7.0 \times 10^{-2}$ モル

発色現像主薬 1) 8.0g

保恒剤(表4記載) 7.0g

トリエタノールアミン 10.0g

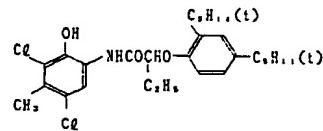
炭酸カリウム 30.0g

エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩 2.0g

水を加えて1㍑とし、水酸化カリウムと20%炭酸でpH 10.40とする。

特開昭63-48548(36)

## [C-1]



前記方法にて作成したカラーべーパーを露光後、次の処理工程と処理液を使用して連続処理を行った。

## 処理工程

(1) 発色現像 35°C 45秒

(2) 融白定着 35°C 45秒

(3) 水洗代替安定化処理

30°C 90秒

(4) 乾燥 60°C ~ 80°C 1分30秒

## 処理液組成

## [発色現像タンク液]

塩化カリウム 2.0g

亜硫酸カリウム  $6.5 \times 10^{-2}$ モル

## [漂白定着タンク液]

エチレンジアミンテトラ酢酸第2鉄

アンモニウム2水塩 60.0g

エチレンジアミンテトラ酢酸 3.0g

チオ硫酸アンモニウム(70%溶液) 100.0mL

亜硫酸アンモニウム(40%溶液) 27.5mL

アンモニア水又は氷酢酸でpH 5.50に調整するとともに水を加えて全量を1㍑とする。

## [漂白定着補充液]

エチレンジアミンテトラ酢酸第2鉄

アンモニウム2水塩 70.0g

チオ硫酸アンモニウム(70%溶液) 120.0mL

亜硫酸アンモニウム(40%溶液) 35.0mL

エチレンジアミンテトラ酢酸 3.0g

水を加えて全量を1㍑とする。

この溶液のpHは5.4となるように氷酢酸又はアンモニア水を用いて調整する。

## [水洗代替安定化タンク液及び補充液]

オルトフェニルフェノール 0.2g

1-ヒドロキシエチリデン-1,1-

## 特開昭63-48548(37)

ジホスホン酸(60%水溶液) 2.0g  
 アンモニア水 3.0g  
 水で1:2とし、アンモニア水及び硫酸でpH 7.0とする。

自動現像機に上記の発色現像タンク液、漂白定着タンク液及び安定タンク液を満し、前記カラーペーパー試料を処理しながら3分間隔毎に上記した発色現像補充液と漂白定着補充液と安定補充液を定量ポンプを通じて補充しながらラシニングテストを行った。補充量はカラーペーパー1m当たりそれぞれ発色現像タンクへの補充量として220ml、漂白定着タンクへの補充量として220ml、安定化槽への補充量として水洗代替安定補充液を250ml補充した。

なお、自動現像機の安定化処理浴槽は感光材料の流れの方向に第1槽～第3槽となる安定槽とし、最終槽から補充を行い、最終槽からのオーバーフロー液をその前段の槽へ放入させ、さらにこのオーバーフロー液をまたその前段の槽に投入させる多槽向流方式とした。

発色現像液の總補充量が発色現像タンク容量の3倍となるまで前記カラーペーパーのランニング処理を行い、その後階段露光したペーパー試料を通して、未露光部のシアステイン(分光反射濃度)、及び実施例1の方法での保存による(但し、開口比率1.5cm<sup>2</sup>/mlのガラス容器を使用)タール発生までの日数、並びに実施例2によるD<sub>50</sub>(グリーン反射濃度)を測定した。

結果を表4に示す。

表 4

試料No.	保 恒 剤 5g/l 発色現像液	保 恒 剤 一般式[B] 例示化合物 (5g/l)	タール発生までの経時日数 (日)	シワチャッ (レッド 反射濃度)	かぶり (カット 反射濃度)
31 比較	なし	なし	6	0.08	±0
32 比較	ヒドロキシ硫酸鈉	なし	14	0.03	0.01
33 比較	ブドウ糖	なし	3	0.08	±0
34 比較	例示化合物(1)	例示(1)	12	0.04	0.07
35 本発明	例示化合物(1)	例示(1)	18	0.03	±0
36 本発明	例示化合物(1)	例示(13)	20	0.03	±0
37 本発明	例示化合物(1)	例示(20)	24	0.04	0.02

表4より明らかのように本発明の保恒剤を組合せて用いた場合、タールの発生が遅く及び未露光部のステインの抑制並びに保存かぶりの抑制の全てに充分満足のいく結果となった。

また試料No.35において一般式[B]例示化合物(1)を(2),(3),(11),(17),(19)又は(24)に代えた以外は全く同様にして本実施例と同じ実験を行ったところ、試料No.37と同等の結果が得られた。

特許出願人 小西六写真工業株式会社  
 代理人 弁理士 板口信昭  
 (ほか1名)

特開昭63-48548(38)

## 手続用印面記載(自免)

昭和61年8月25日

特許庁長官 黒田男雄

1 事件の表示 61-171226  
昭和61年8月19日提出に係る特許願

2 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料用発色現像液

3 補正をする者

事件との関係 出願人

名 称 (127) 小西六写真工業株式会社

4 代理人 〒160

住 所 東京都新宿区西新宿七丁目10番11号

第2イートビル5階

TEL(03)361-0055(代) FAX361-0103

氏 名 (7321)弁理士坂口信昭

(ほか1名)

5 補正命令の日付 目録

6 補正により増加する発明の数

7 補正の対象

明細書(特許請求の範囲及び発明の詳細な説明の欄)

8 補正の内容

別紙の通り



$\text{R}_1$   
 $\text{R}_2$   
 $\text{-N-}$ を表し、 $\text{R}_1$ が1のとき、 $\text{R}_2$ は $-\text{CO}-$ 、  
 $-\text{C}-, -\text{SO}_2-$ を表す。 $\text{R}_1$ は $\text{R}_2$ と同様である。]

一般式 [B]



[式中、 $\text{R}_1, \text{R}_2$ は水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表す。但し、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ が同時に水素原子であることはない。]

2 第7頁最下行に「恐かったい、」とあるを「恐かったり、」と補正する。

3 第9頁第9行に「復素環基、ヒドラジノ基」とあるを「複素環基、アミノ基、ヒドラジノ基」と補正する。

4 第15頁第12行と第13行の間に下記を加える。

記

## 補正の内容

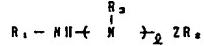
明細書について下記の通り補正する。

1 特許請求の範囲を下記の通り補正する。

記

一般式 [A] で示される化合物の少なくとも1種と一般式 [B] で示される化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料用発色現像液。

一般式 [A]



[式中、 $\text{R}_1$ は水素原子、カルバモイル基、アリール基、アルキル基、アシル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素環基を表し、 $\text{R}_2$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、複素環基、アミノ基、ヒドラジノ基を表し、 $\text{R}_3$ は水素原子、アルキル基、アリール基を表し、 $\text{R}_4$ は0又は1であり、 $\text{R}_5$ が0の時、 $\text{R}_6$ は

$\text{R}_1$ が表すアミノ基は置換基を有するものも含み、例えばアミノ基、メチルアミノ基、アニリノ基、 $\alpha$ -アミノカルバモイドアニリノ基等が挙げられる。

5 第24頁第14行に「[A]、[B]に」とあるを「[A]、[B]で」と補正する。

6 第122頁表1の最右欄の第1行に「10日間の液の外観」とあるを「10後の液の外観」と補正する。

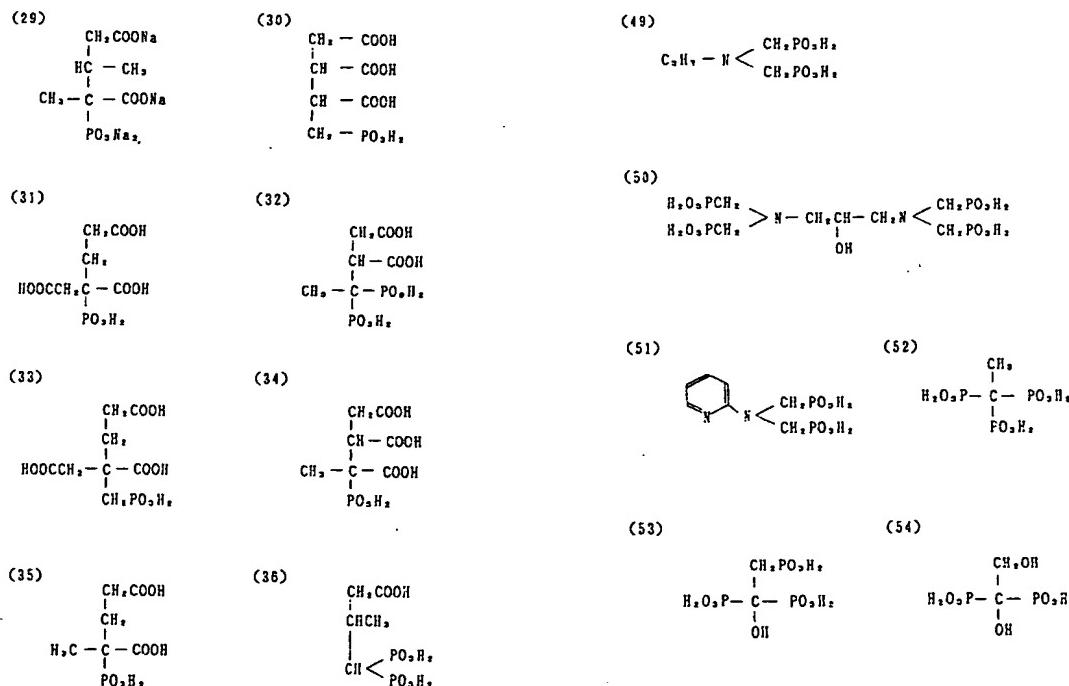
7 第122頁表1の第2欄の第6行に「ローグルコサミン塩酸塩」とあるを「D-グルコサミン塩酸塩」と補正する。

8 第132頁表3の最右欄の第1行に「分光吸収(540nm)」とあるを「分光吸収(540nm)」と補正する。

以上

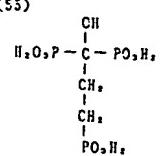
特開昭63-48548(39)

特許出願者 岩田明雄  
特許出願日 昭和61年11月25日  
事件の表示 昭和61年特許第191986号  
発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料用発色現像液  
補正をする者 事件との関係 出願人  
名 称 (127) 小西六写真工業株式会社  
代理人 〒160  
住 所 東京都新宿区西新宿七丁目10番11号  
第2イトビル5階  
TEL(03)361-0055(代) FAX361-0103  
氏 名 (7321)弁理士坂口信四  
(ほか1名)  
5 拒絶理由通知の日付 (自発)  
6 補正により増加する発明の数  
7 補正の対象  
明細書(発明の詳細な説明の欄)  
8 補正の内容  
(1) 明細书中第52頁、第53頁、第55頁及び  
第57頁を各々別紙と差換える。

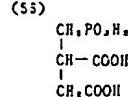


特開昭63-48548(40)

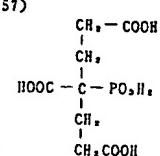
(55)



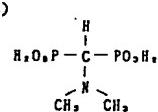
(55)



(57)



(58)



(59)

